Band 153 Juli 1957 Heft 1

UNIVERSITY OF HAWAII LIBRARY

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT EINSCHLIESSLICH DER MAKROMOLEKULAREN SUBSTANZEN

Organ für die Veröffentlichungen der Kolloid-Gesellschaft. Zur Zeit vereinigt mit den **Kolloid-Beiheften**

Herausgegeben von

F. HORST MÜLLER MARBURG/LAHN

JOACHIM STAUFF FRANKFURT/MAIN

Patentteil: **J. REITSTÖTTER**, München

INHALT

Originalarbeiten

Jung, H. (Stuttgart), Ein Beitrag zur Theorie der rheologischen Stoffe (mit 2 Abbildungen) 1

Aus dem Labor für Hochpolymere am Physikalisch-Chemischen Institut der Philipps-Universität Marburg/L.

Huff, K. und F. H. Müller, Veränderung des dielektrischen Relaxationsspektrums von Hochpolymeren mit Verstreckung (mit 37 Abbildungen und 3 Tabellen) . 5

Aus der Filmfabrik Agfa Wolfen, Wolfen, Kr. Bitterfeld

Matthes, A., Fortschritte in der Theorie des Perlongleichgewichts (mit 1 Abbildung und 1 Tabelle) 28

Schultz-Grunow, F., Zuschrift zu J. Pawlowski, „Einige Bemerkungen zu verschiedenen Fragen der Rheologie“ . 35

Aus dem Institut für Experimentalphysik der Bau- und Verkehrstechnischen Universität Budapest (Ungarn)

Zemplén, J. und P. Szabó, Bestimmung der Viskosität der Bitumina (mit 4 Abbildungen und 2 Tabellen) 36

From the Chemical Laboratories, University of Allahabad, Allahabad (India)

Yadava, L. and S. Ghosh, Studies in Colloidal Silicates. Part I. Conductometric and potentiometric study of the formation of ferric silicates 39

From the Chemical Laboratories, University of Allahabad, Allahabad (India)

Yadava, Kanhaiya Lal and Satyeshwar Ghosh, Studies in Gelation of Silic Acid and the products obtained in the Metathesis of Sodium Silicate and Chlorides of Iron and Chromium (with 1 figure) 40

Aus dem chemischen Laboratorium der Osaka-Universität, Osaka (Japan)

Sata, Naoyasu und Hiroji Sasaki, Mizell-Untersuchung mit spektroskopischer Methode. IV. Der Einfluß eines Zusatzes fremder Verbindungen auf Mizellen oberflächen-aktiver Substanzen in wässeriger Lösung (mit 1 Abbildung und 1 Tabelle) 41

From the Agronomy Department, Cornell University (USA)

Warkentin, B. P., Conductometric Zitration of Acid Montmorillonite Suspensions (with 2 figures) . . . . . .

Aus dem Labor für Hochpolymere, Universität Marburg/L.

Krum, F., Hystereseerscheinungen bei Spreitungsmessungen als Fällungsproblem (mit 8 Abbildungen in 18 Einzeldarstellungen) 47

Fortsetzung siehe 2. Umschlagseite

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

Mit 80 Abbildungen in 87 Einzeldarstellungen und 7 Tabellen

Postverlagsort: Darmstadt

Aus dem Ospedale Maggiore Triest (Italien)

Koch, Carlo, Über Perkussionsbruchfiguren in trockenen Schichten Polyvinylpyrrolidons in Glas- und Glimmerplättchen (mit 24 Abbildungen) 51

Wissenschaftliche Kurzberichte

From the Netherlands Institute for Dairy Research, Ede (Holland)

Payens, T. A. J., Note on the Surface Equation of State for Ionized Monolayers 57

Aus dem physikalischen Institut der Universität des Saarlandes, Saarbrücken

Nieboj, Hans-Peter, Ein physikalisches Prinzip zur Analyse von Mischstäuben 58

Aus dem Scientific Research Institute, Ltd., 31 Kamifujima (Hongo), Tokyo (Japan)

Otsuka, Rikuro, Zur Demonstration der thixotropen Schutzschicht an Metall . . 59

Buchbesprechungen 59

Referate 61

Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas

Fondé en 1882 par

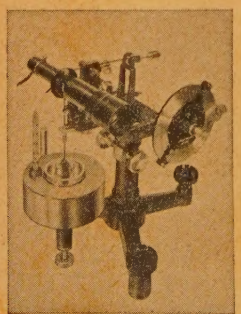
W. A. van Dorp, A. P. N. Franchimont, S. Hoogewerff, E. Mulder et A. C. Oudemans.

Herausgegeben von der Königl. Niederländischen Chemischen Gesellschaft

Das „Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas" nimmt zum Abdruck im allgemeinen nur Mitteilungen von Mitgliedern der Königl. Niederländischen Chemischen Gesellschaft, die gleichzeitig Bezieher des Recueil sind, an. Um Mitglied dieser Gesellschaft zu werden, wende man sich an das Sekretariat: Lange Voorhout 5, den Haag.

Das Recueil enthält in deutscher, englischer oder französischer Sprache verfaßte Arbeiten und erscheint möglichst alle Monate (am 15. jedes Monates) außer im August und September in Heften von wechselndem Umfang. Man abonniert bei D. B. Centen's Uitgeversmaatschappij 1e Wetelingplantsoen 8, Amsterdam, und bei allen Buchhandlungen der Niederlande und des Auslandes. Der Bezugspreis beträgt 25.— Gulden für die Niederlande und 26.50 Gulden für das Ausland. Der Verfasser erhält 75 Sonderabdrucke seiner Arbeit kostenlos.

Bureau der Redaktion: Lange Voorhout 5, den Haag



Interfacial-Tensiometer nach Lecomte du Noüy

KRÜSS

Mikro-Photometer
Monochromatoren
Spektrographen
Spektroskope
Kolorimeter
Tensiometer
Photometer

A. KRÜSS
HAMBURG 39a
Gertigstraße 31

Gesucht werden:

Kolloid-Zeitschrift
Bände 16, 79, 81, 82, 86, 89–95, 99, 100, 109,
135 (evtl. nur Heft 1),
140 (evtl. nur Heft 2–3)

Kolloid-Beihefte
Bände 7, 51–54

Angebote erbeten an:

Verlag Dr. Dietrich Steinkopff
Darmstadt · Holzhofallee 35

KOLLOID-ZEITSCHRIFT
zur Zeit vereinigt mit den Kolloid-Beiheften

Band 153 Juli 1957 Heft 1

Ein Beitrag zur Theorie der rheologischen Stoffe

Von H. Jung (Stuttgart) [1] [2])

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 30. April 1957)

1. Problemstellung

Die Einordnung der in der Technik vorkommenden Stoffe und der Vergleich mit Idealkörpern wurde bisher mit Hilfe von linearen Analogiemodellen, die der Schwingungslehre entnommen wurden, durchgeführt. Eine derartige Klassifizierung von technischen Werkstoffen erscheint uns außerordentlich unbefriedigend, da sie auf die Tensoreigenschaften bei der Verknüpfung zwischen Spannungen und Dehnungen bzw. Dehngeschwindigkeiten nicht eingeht. R. Hill (1) hat bei der Aufstellung von Minimalbedingungen Energiefunktionen eingeführt, die sich unseres Erachtens zur Bestimmung des Werkstoffverhaltens außerordentlich gut eignen. Wir greifen deshalb dieses für die Kunststoffe dringende Problem erneut auf.

In Abschnitt 2 und 3 behandeln wir kurz den Dehnungs-, Dehngeschwindigkeits- und Spannungstensor. Aus den Grundlagen der Abschnitte 2 und 3 gewinnen wir in Abschnitt 4 die Energiefunktion. In Abschnitt 5 zeigen wir dann die Anwendung dieser Energiefunktionen bei der Herleitung der Spannungs-Dehngeschwindigkeitsbeziehungen für verschiedene Idealstoffe. Es sei hierzu bemerkt, daß die Auswahl der Stoffe rein willkürlich war und keinen Anspruch auf Vollständigkeit erhebt. In Abschnitt 6 sind dann noch einige Bemerkungen für die Versuchsauswertung gemacht worden.

2. Dehnungen und Dehngeschwindigkeiten

Ein isotropes homogenes Medium wurde deformiert. Bei der Deformation gehe der Punkt P_0 in einen Punkt P über. Bezeichnen wir mit $\mathfrak{r}_0$ den Ortsvektor des Punktes P_0 und mit $\mathfrak{r}$ den Ortsvektor des Punktes P, so ist der Verschiebungsvektor gegeben durch

$$\mathfrak{u} = \mathfrak{r} - \mathfrak{r}_0. \qquad [1]$$

Wir betrachten einen dem Punkt P_0 benachbarten Punkt Q_0 und fragen nach der Änderung des Verschiebungsvektors $\mathfrak{u}$ mit den Komponenten (u_x, u_y, u_z), wenn der Punkt P_0 in den Punkt P und damit auch Q_0 in den Punkt Q übergeht. Die Änderung des Verschiebungsvektors $\mathfrak{u}$ läßt sich durch den Dehnungstensor beschreiben, wenn x, y, z die Koordinaten eines im Punkt P befindlichen cartesischen Koordinatensystems sind

$$D = \begin{pmatrix} \frac{\partial u_x}{\partial x} & \frac{\partial u_x}{\partial y} & \frac{\partial u_x}{\partial z} \\ \frac{\partial u_y}{\partial x} & \frac{\partial u_y}{\partial y} & \frac{\partial u_y}{\partial z} \\ \frac{\partial u_z}{\partial x} & \frac{\partial u_z}{\partial y} & \frac{\partial u_z}{\partial z} \end{pmatrix}. \qquad [2]$$

Den Dehnungstensor [2] können wir in einen Kugeltensor D_0, einen Deviator D_1 und einen Rotor D_2 aufspalten. Der Kugeltensor $D_0 = \frac{1}{3} \operatorname{div} \mathfrak{u} = \varepsilon_0$ beschreibt die Kompression eines Volumelements (dx, dy, dz). Durch den Deviator

$$D_1 = \begin{pmatrix} \frac{\partial u_x}{\partial x} - \varepsilon_0 & \frac{1}{2}\left(\frac{\partial u_x}{\partial y} + \frac{\partial u_y}{\partial x}\right) & \frac{1}{2}\left(\frac{\partial u_x}{\partial z} + \frac{\partial u_z}{\partial x}\right) \\ \frac{1}{2}\left(\frac{\partial u_y}{\partial x} + \frac{\partial u_x}{\partial y}\right) & \frac{\partial u_y}{\partial y} - \varepsilon_0 & \frac{1}{2}\left(\frac{\partial u_y}{\partial z} + \frac{\partial u_z}{\partial y}\right) \\ \frac{1}{2}\left(\frac{\partial u_z}{\partial x} + \frac{\partial u_x}{\partial z}\right) & \frac{1}{2}\left(\frac{\partial u_z}{\partial y} + \frac{\partial u_y}{\partial z}\right) & \frac{\partial u_z}{\partial z} - \varepsilon_0 \end{pmatrix} \qquad [3]$$

wird der Übergang eines Quaders mit den Seiten dx, dy, dz in ein Parallelepiped gegeben. Der Rotor

$$D_2 = \begin{pmatrix} 0 & \frac{1}{2}\left(\frac{\partial u_x}{\partial y} - \frac{\partial u_y}{\partial x}\right) & \frac{1}{2}\left(\frac{\partial u_x}{\partial z} - \frac{\partial u_z}{\partial x}\right) \\ \frac{1}{2}\left(\frac{\partial u_y}{dx} - \frac{\partial u_x}{\partial y}\right) & 0 & \frac{1}{2}\left(\frac{\partial u_y}{dz} - \frac{\partial u_z}{\partial y}\right) \\ \frac{1}{2}\left(\frac{\partial u_z}{\partial x} - \frac{\partial u_x}{\partial z}\right) & \frac{1}{2}\left(\frac{\partial u_z}{\partial y} - \frac{\partial u_y}{\partial z}\right) & 0 \end{pmatrix} \qquad [4]$$

dreht bei der Deformation das Linienelement $ds = PQ$ um den Winkel φ. Abb. 1 zeigt uns anschaulich den Deformationsvorgang.

[1]) Stuttgart N, Robert Mayer Str. 66.

[2]) Die Anregung zur vorliegenden Arbeit verdanke ich Herrn Dr. Meskat, Farbenfabr. Bayer, Leverkusen. Die Arbeit wurde mit Unterstützung der Badischen Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen, ausgeführt.

Es muß beachtet werden, daß durch [2] der Anfangszustand mit dem Endzustand des Körpers nach der Deformation verglichen

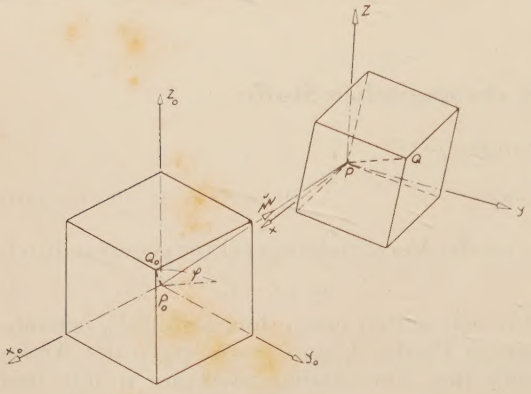


Abb. 1. Deformation

wird. Wollen wir die Ausbildung der Deformation untersuchen, so können wir an Stelle des Verschiebungsvektors $\mathfrak{u}$ den Deformationsgeschwindigkeitsvektor $\mathfrak{v}$ einführen durch

$$\delta \mathfrak{u} = \mathfrak{v} \cdot \delta t. \qquad [5]$$

Setzen wir [5] in [2] ein, dann ist der Dehngeschwindigkeitstensor oder der Dehnungszuwachstensor

$$D = \begin{pmatrix} \frac{\partial v_x}{\partial x} & \frac{\partial v_x}{\partial y} & \frac{\partial v_x}{\partial z} \\ \frac{\partial v_y}{\partial x} & \frac{\partial v_y}{\partial y} & \frac{\partial v_y}{\partial z} \\ \frac{\partial v_z}{\partial x} & \frac{\partial v_z}{\partial y} & \frac{\partial v_z}{\partial z} \end{pmatrix}. \qquad [6]$$

Den Tensor [6] spalten wir in einen Kugeltensor D_0, einen Deviator D_1 und einen Rotor D_2 auf. Es ist dann

$$D = D_0 + D_1 + D_2.$$

3. Der Spannungstensor

Aus dem Medium schneiden wir zur Zeit t ein Volumelement mit den Seiten dx, dy, dz aus. An den Oberflächen dieses Elements greifen Spannungen an, die sich durch den Spannungstensor

$$\mathfrak{P} = \begin{pmatrix} S_{xx} & S_{yx} & S_{zx} \\ S_{xy} & S_{yy} & S_{zy} \\ S_{xz} & S_{yz} & S_{zz} \end{pmatrix} \qquad [7]$$

beschreiben lassen. Entsprechend der Aufspaltung [2] können wir den Spannungstensor [7] aufspalten in einen Kugeltensor

$$\mathfrak{P}_0 = \begin{pmatrix} S_0 & 0 & 0 \\ 0 & S_0 & 0 \\ 0 & 0 & S_0 \end{pmatrix}, \quad S_0 = \frac{1}{3}(S_x + S_y + S_z) \qquad [8]$$

einen Deviator

$$\mathfrak{P}_1 = \begin{pmatrix} S_{xx} - S_0 & \frac{1}{2}(S_{yx} + S_{xy}) & \frac{1}{2}(S_{zx} + S_{xz}) \\ \frac{1}{2}(S_{xy} + S_{yx}) & S_{yy} - S_0 & \frac{1}{2}(S_{zy} + S_{yz}) \\ \frac{1}{2}(S_{xz} + S_{zx}) & \frac{1}{2}(S_{yz} + S_{yz}) & S_{zz} - S_0 \end{pmatrix} \qquad [9]$$

und einen freien Momentvektor

$$\mathfrak{P}_2 = \begin{pmatrix} 0 & \frac{1}{2}(S_{yx} - S_{xy}) & \frac{1}{2}(S_{zx} - S_{xz}) \\ \frac{1}{2}(S_{xy} - S_{yx}) & 0 & \frac{1}{2}(S_{zy} - S_{yz}) \\ \frac{1}{2}(S_{xz} - S_{zx}) & \frac{1}{2}(S_{yz} - S_{yz}) & 0 \end{pmatrix}. \qquad [10]$$

Gehen wir zur Zeit $t + \delta t$ über, so ändert auch der Spannungstensor seine Komponenten. Die Änderung des Spannungstensors in der Zeiteinheit bezeichnen wir mit $\frac{d\mathfrak{P}}{dt}$.

4. Deformationsenergie

Um die Deformationsenergie zu berechnen, führen wir die Größen ein

$$\left.\begin{aligned} S_x &= \mathfrak{i} s_{xx} + \mathfrak{j} s_{xy} + \mathfrak{k} s_{xz}, \\ S_y &= \mathfrak{i} s_{yx} + \mathfrak{j} s_{yy} + \mathfrak{k} s_{yz}, \\ S_z &= \mathfrak{i} s_{zx} + \mathfrak{j} s_{zy} + \mathfrak{k} s_{zz}. \end{aligned}\right\} \qquad (10)$$

Mit [10] wird die resultierende Kraft pro Volumelement R, wobei z. B. die x-Komponente von R ist

$$R_x = \frac{\partial S_x}{\partial x} + \frac{\partial S_y}{\partial y} + \frac{\partial S_z}{\partial z}. \qquad [11]$$

Bezeichnen wir mit V das Gesamtvolumen des Mediums, so wird

$$E_v = \int_v R \cdot \mathfrak{v}\, dV. \qquad [12]$$

Durch partielle Integration können wir [12] überführen in

$$E_v = \int_0 T_0 \mathfrak{v}_0 d0 - \int_v \mathfrak{P} \cdot D dV. \qquad [13]$$

In [13] sind T_0 die Oberflächenkräfte und $\mathfrak{v}_0$ die Oberflächengeschwindigkeiten, $\mathfrak{P} \cdot D$ das skalare Tensorprodukt aus Dehngeschwindigkeitstensor und Spannungstensor. Bezeichnen wir die Deformationsenergie mit

$$E_D = \int_v \mathfrak{P} \cdot D dV, \qquad [14]$$

so erhalten wir für die Volumeinheit

$$\bar{E} = \sum S_{ij} \frac{\partial v_i}{\partial_j} = \mathfrak{P} \cdot D. \qquad [15]$$

Die Änderung der Deformationsenergie ist gegeben durch

$$d\bar{E} = d\mathfrak{P} \cdot D + \mathfrak{P} \cdot dD. \qquad [16]$$

Nach R. Hill führen wir die Energiefunktionen ein

$$\left.\begin{aligned} E_1 &= \int D d\mathfrak{P}, \\ E_2 &= \int \mathfrak{P} \cdot d D. \end{aligned}\right\} \qquad [17]$$

Setzen wir allgemein den Zusammenhang zwischen Spannungen, den Dehngeschwindigkeiten und den Dehnungen in der Form an

$$\mathfrak{P} = \mathfrak{P}(\mathfrak{D}, D), \qquad [18]$$

so wird

$$d\mathfrak{P} = \frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial D} \cdot dD + \frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial \mathfrak{D}} d\mathfrak{D}. \qquad [19]$$

Gehen wir mit [18] in [17] ein, dann erhalten wir

$$E_1 = \int D \frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial \mathfrak{D}} d\mathfrak{D} + \int \frac{\partial \mathfrak{P}}{dD} \cdot D dD. \qquad [20]$$

Zur Berechnung von E_2 verwenden wir die inverse Funktion

$$D = D(\mathfrak{P}, \dot{\mathfrak{P}}); \quad \dot{\mathfrak{P}} = \frac{d\mathfrak{P}}{dt}.$$

Mit [20] erhalten wir

$$E_2 = \int \mathfrak{P} \frac{\partial D}{\partial \mathfrak{P}} d\mathfrak{P} + \int \mathfrak{P} \frac{\partial D}{\partial \dot{\mathfrak{P}}} d\mathfrak{P}. \qquad [21]$$

Die Energiefunktionen E_1 und E_2 lassen sich zur Definition von Idealkörpern heranziehen. Wir wollen in Abschnitt 5 zeigen, wie sich die einzelnen Idealkörper mit Hilfe von E_1 und E_2 einheitlich darstellen lassen.

5. Die Stoffgesetze

a) Der ideal elastische Stoff

In Tensorschreibweise lautet das Hookesche Gesetz

$$\mathfrak{D}_0 = \frac{1}{K} \mathfrak{P}_0; \quad \mathfrak{D}_1 = \frac{1}{2G} \mathfrak{P}_1,$$

$$\mathfrak{D} = \frac{1}{K} \mathfrak{P}_0 + \frac{1}{2G} \mathfrak{P}_1,$$

wenn wir mit K den Kompressionsmodul und $2G$ den Schubmodul bezeichnen. Um das Hookesche Gesetz aus der Energiefunktion [19] zu gewinnen, machen wir den Ansatz

$$D = \frac{\partial D_0}{\partial \mathfrak{P}_0} \frac{d\mathfrak{P}_0}{dt} + \frac{\partial D_1}{\partial \mathfrak{P}_1} \frac{\partial \mathfrak{P}_1}{\partial t}. \qquad [23]$$

Mit (23) wird, wenn wir setzen

$$\frac{\partial D_0}{\partial \mathfrak{P}_0} = \frac{1}{K}; \quad \frac{\partial D_1}{\partial \mathfrak{P}_1} = \frac{1}{2G}$$

$$E_2 = \frac{d}{dt}\left[\frac{1}{2K} S_0^2 + \frac{1}{4G}(p_1)\right]. \qquad [24]$$

In [24] ist

$$-p_1 = \begin{vmatrix} S_{xx} - S_0 & S_{xy} \\ S_{yx} & S_{yy} - S_0 \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} S_{xx} - S_0 & S_{zx} \\ S_{zx} & S_{yy} - S_0 \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} S_{yy} - S_0 & S_{zy} \\ S_{yz} & S_{zz} - S_0 \end{vmatrix}, \quad (p_1) = \sum_{ij=x,y,z} (S_{ij} - S_0 \delta_{ij})^2. \qquad [25]$$

Das Gesetz von Hooke läßt sich damit allgemein in der Form schreiben

$$D_0 = \frac{\partial E_2}{\partial S_0}; \quad D_1 = \frac{\partial E_2}{\partial (S_{ij} - \delta_{ij} S_0)} \qquad [26]$$

mit

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 0 \text{ für } i \neq j \\ 1 \text{ für } i = j \end{cases}.$$

Es muß beachtet werden, daß die Definition des ideal elastischen Stoffes durch [26] nicht auf unendlich kleine Deformationen beschränkt ist.

b) Der ideal zähe Stoff

Die ideal zähen Stoffe wurden bisher definiert durch

$$D_1 = \frac{1}{\nu} \mathfrak{P}_1; \quad D_0 = 0; \quad \mathfrak{P}_2 = 0. \qquad [27]$$

Aus $\mathfrak{P}_2 = 0$ folgt

$$S_{ij} = S_{ji}. \qquad [28]$$

Setzen wir $D = D_1(\mathfrak{P}_1)$ und $\frac{dD_1}{d\mathfrak{P}_1} = \frac{1}{\nu}$, so wird

$$E_2 = \frac{1}{2\nu} (p_1). \qquad [29]$$

Mit [29] erhalten wir das Stoffgesetz in der Form

$$D_0 = \frac{1}{2\nu} \frac{\partial}{\partial S_0} (p_1) = 0; \quad D_1 = \frac{1}{2\nu} \frac{\partial (p_1)}{\partial (S_{ij} - \delta_{ij} S_0)}. \qquad [30]$$

c) Der ideal plastische Stoff

Den ideal plastischen Stoff definieren wir durch

$$\mathfrak{P}_1 = \lambda D_1; \sqrt{|p_1|} = 2\mu; \quad D_0 = 0. \qquad [31]$$

Mit der zweiten Tensorinvarianten von D_1

$$-d_1^2 = \begin{vmatrix} e_{xx} - e_0 & e_{xy} \\ e_{yx} & e_{yy} - e_0 \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} e_{xx} - e_0 & e_{xz} \\ e_{zx} & e_{zz} - e_0 \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} e_{yy} - e_0 & e_{yz} \\ e_{zy} & e_{zz} - e_0 \end{vmatrix},$$

wobei wir zur Abkürzung gesetzt haben

$$e_{ij} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial v_i}{\partial j} + \frac{\partial v_j}{\partial i}\right); \quad e_0 = \frac{1}{3}\left(\frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_y}{\partial y} + \frac{\partial v_z}{\partial z}\right),$$

ergibt sich das Stoffgesetz

$$\mathfrak{P}_1 = \frac{2\mu}{d_1} D_1; \quad \sqrt{|p_1|} = 2\mu; \quad D_0 = 0. \qquad [31a]$$

Um das Stoffgesetz [31] mit Hilfe der Energiefunktionen zu definieren, setzen wir

$$D_1 = D_1(d_1, \mathfrak{P}_1); \quad E_2 = \int \frac{\partial D_1}{\partial \mathfrak{P}_1} \mathfrak{P}_1 d\mathfrak{P}_1. \qquad [32]$$

Wählen wir $\frac{\partial D_1}{\partial \mathfrak{P}_1} = \frac{d_1}{2\mu}$, so wird

$$E_2 = \frac{d_1}{4\mu} (r_1). \qquad [33]$$

Wir müssen beachten, daß bei einer rein plastischen Deformation der Deviator seinen Betrag $|p_1|$ nicht ändert, während die Richtung des Deviators bei der Deformation sich laufend ändert. Damit ist in [33] $\sqrt{|p_1|} = 2\mu$,

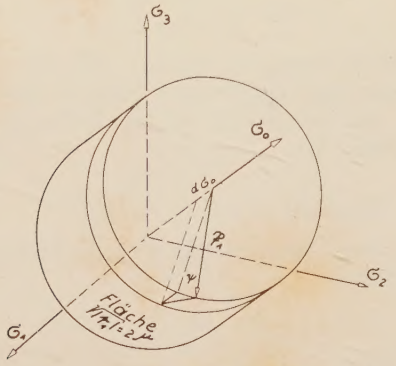


Abb. 2. Änderung des Deviators

während durch (p_1) angedeutet werden soll, daß die einzelnen Komponenten, aus denen p_1 aufgebaut ist, sich mit fortschreitender Deformation ändern. Abb. 2 zeigt im Raum der Hauptspannungen die Änderung von (p_1).

Aus [33] erhalten wir nun für den rein plastischen Stoff

$$D_0 = 0; \quad D_1 = \frac{d_1}{4\mu} \frac{\partial(p_1)}{\partial(S_{ij} - \delta_{ij} S_0)}; \quad |p_1| = 4\mu^2. \quad [34]$$

Vergleichen wir die durch [29] gegebene Energiefunktion des ideal zähen Stoffes mit der Energiefunktion des ideal plastischen Stoffes, so ist der Unterschied in der Definition beider Stoffe klar ersichtlich.

d) Der ideal elastisch-plastische Stoff

Um den ideal elastisch-plastischen Körper zu definieren, setzen wir die Energiefunktion in der Form an

$$\left.\begin{aligned} E_2 &= \frac{d}{dt}\left[\frac{1}{2K} S_0^2\right] + \frac{1}{4G}\frac{d}{dt}(p_1) \\ &\quad + \frac{d_1}{4\mu}(p_1); \quad \sqrt{|p_1|} = 2\mu, \\ E_2 &= \frac{d}{dt}\left[\frac{1}{2K} S_0^2\right] + \frac{1}{4G}\frac{d}{dt}(p_1) \quad \sqrt{|p_1|} < 2\mu. \end{aligned}\right\} \quad [35]$$

Aus [35] erhalten wir

$$\left.\begin{aligned} e_{ij} &= \frac{1}{K}\frac{d}{dt} S_0 + \frac{1}{2G}\frac{d}{dt}(S_{ij} - \delta_{ij} S_0) \\ &\quad + \frac{d_1}{2\mu}(S_{ij} - \delta_{ij} S_0); \quad \sqrt{|p_1|} = 2\mu, \\ e_{ij} &= \frac{1}{K}\frac{d}{dt} S_0 + \frac{1}{2G}\frac{d}{dt}(S_{ij} - \delta_{ij} S_0); \\ &\quad \frac{d(d_1)}{dt} < 0; \quad \sqrt{|p_1|} < 2\mu. \end{aligned}\right\} \quad [35a]$$

Bemerkenswert an der Energiefunktion E_2 ist ihre Unstetigkeit, wenn der Betrag $|p_1|$ einen Grenzwert überschreitet. In [35a] ist t eine beliebige Zeitskala, die man am zweckmäßigsten auf die Bewegung eines Punktes auf der Plastizitätsgrenze bezieht.

Aus [35a] erhalten wir das Plastizitätsgesetz in der Form

$$\left.\begin{aligned} e_{ij\,El} &= \frac{1}{K}\frac{d}{dt} S_0 + \frac{1}{2G}\frac{d}{dt}(S_{ij} - \delta_{ij} S_0), \\ e_{ij\,pl} &= \frac{d_1}{2\mu}(S_{ij} - \delta_{ij} S_0). \end{aligned}\right\} \quad [36]$$

Einen ideal elastisch-plastischen Körper mit Verfestigung können wir definieren durch

$$E_2 = \frac{1}{2K}\frac{d}{dt} S_0^2 + \frac{1}{4G}\frac{d}{dt}(p_1) + \frac{d_1{}^n}{4\mu}(p_1)$$
$$\sqrt{|p_1|} \geqq 2\mu. \quad [37a]$$

Setzen wir in [36] $n = 0$, so erhalten wir unter Wegfall der Grenzbedingung

$$\sqrt{|p_1|} \geqq 2\mu$$

gerade die Newtonsche Flüssigkeit. Wir können die Energiefunktion [36] damit auch zur Definition verallgemeinerter Newtonscher Flüssigkeiten heranziehen.

Für plastisch-viskose Körper setzen wir

$$E_2 = \left[\frac{1}{2\nu} + \frac{d_1{}^n}{4\mu}\right](p_1). \quad [37b]$$

6. Anwendung

In Abschnitt 5 haben wir gezeigt, wie Idealkörper durch die „Zustandfunktion" E_2 eindeutig definiert werden. Es liegt daher der Gedanke nahe, bei der Prüfung von technischen Werkstoffen die Energiefunktion zu bestimmen und auf diese Weise eine Einordnung der Werkstoffe, insbesonders der Kunststoffe, die ja neben einem elastischen Verhalten noch plastisches und viskoses Verhalten zeigen, zu erreichen. Allgemein können wir ohne weitere Rechnungen aussagen, daß die Aufnahme von Spannungs-Dehnungsdiagrammen oder Spannungs-Dehngeschwindigkeitsdiagrammen keinen eindeutigen Aufschluß über das Stoffverhalten gibt. Eine erste Aussage erhalten wir dann, wenn wir Versuche mit verschiedenen Dehngeschwindigkeiten durchführen.

An dem einfachen Beispiel, dem einachsigen Zugversuch bei Gleichmaßdehnung, wollen wir noch einige Überlegungen anstellen.

An einem zylindrischen Zugstab mit kreisförmigem Querschnitt messen wir die Längsdehngeschwindigkeit v_x und an der Außen-

fläche des Zylinders die Tangentialdehngeschwindigkeit. Für den vorliegenden Versuch ist

$$s_0 = \frac{1}{3} s_{xx};$$

$$\mathfrak{P}_1 = \begin{pmatrix} \frac{2}{3} s_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{3} s_{xx} & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{1}{3} s_{xx} \end{pmatrix}; \quad p_1 = \frac{1}{3} s_{xx}^2. \quad [38]$$

Bezeichnen wir mit v_r die Radialgeschwindigkeit, so ist

$$e_0 = \frac{1}{3}\left(\frac{\partial v_r}{\partial r} + \frac{v_r}{r} + \frac{\partial v_z}{\partial z}\right);$$

$$D_1 = \begin{pmatrix} \frac{\partial v_r}{\partial r} - e_0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{v_r}{r} - e_0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\partial v_x}{\partial x} - e_0 \end{pmatrix}. \quad [39]$$

Setzen wir $v_r = C_1(t) r$ und $\frac{\partial v_x}{\partial x} = C_2(t)$, dann erhalten wir

$$d_1^2 = \frac{1}{3} (c_1 - c_2)^2. \quad [40]$$

Gehen wir mit p_1 und d_1 in (36) ein, so wird die Energiefunktion

$$E_2 = \frac{1}{18K} \frac{ds_x^2}{dt} + \frac{1}{12G} \frac{ds_x^2}{dt} + \frac{|(c_1 - c_2)|^n}{4\sqrt{3}\,\mu} \frac{1}{3} S_x^2. \quad [41]$$

Im Rahmen einer technischen Näherung kann gesetzt werden

$$s_x = \frac{P(t)}{F_0},$$

wenn $P(t)$ die auf den Stab ausgeübte Kraft und F_0 der ursprüngliche Querschnitt ist.

Wir differenzieren E_2 nach der Spannung S_{xx} und erhalten die Dehngeschwindigkeit $c_2(t)$. Damit ist eine weitere Gleichung gegeben, die uns, da S_x und $c_2(t)$ bekannt ist, die Bestimmung von n erlaubt.

Zusammenfassung

Durch Verwendung der von R. Hill erstmalig eingeführten Energiefunktion gelingt es, die Stoffgesetze einheitlich darzustellen. An dem einfachen Beispiel des Zugversuches sehen wir, daß zur Festlegung der Stoffkonstanten die Dehngeschwindigkeiten ermittelt werden müssen. Ist die Energiefunktion eines Stoffes bekannt, so ist durch diese auch der Zusammenhang zwischen Spannungen und Dehnungen bzw. Dehngeschwindigkeiten gegeben.

Schrifttum

1) R. Hill, J. Mech. Phys. Solids **5**, 3, 66 (1956).

Aus dem Labor für Hochpolymere am Physikalisch-Chemischen Institut der Philipps-Universität Marburg/L.

Veränderungen des dielektrischen Relaxationsspektrums von Hochpolymeren durch Verstreckung *)

*Von K. Huff**) und F. H. Müller*

Mit 37 Abbildungen und 3 Tabellen

(Eingegangen am 3. August 1956)

1. Einleitung

In hochpolymeren Substanzen wird durch Verstreckung eine Orientierung der Makromoleküle bzw. Kristallite erzeugt, die unter anderem auch eine Änderung der mechanischen Eigenschaften zur Folge hat.

Diese Tatsache ist seit langem für Polystyrol unter der Bezeichnung Styroflex-Effekt bekannt (1): das im unorientierten Zustand sehr spröde Polystyrol besitzt nach Warmverstreckung eine relativ gute Reißfestigkeit und eine beträchtliche Flexibilität. Noch länger bekannt ist die mechanische Vergütung des Polyamides durch Kaltverstreckung (2). Fast alle heute verwendeten vollsynthetischen Fasern zeigen ihre hohen Reißfestigkeiten und ihre Biegsamkeit erst nach dieser Verstreckungsbehandlung.

Für das mechanische Verhalten ist das mechanische Relaxationsspektrum maßgebend. Es ist darum anzunehmen, daß die Verstrekkung das mechanische Spektrum verändert.

Das mechanische Spektrum hängt jedoch eng mit dem dielektrischen Relaxationspektrum zusammen: d. h. Dispersionsmechanismen, die dielektrisch in Erscheinung treten, findet man auch im mechanischen Spektrum wieder[1]) (3).

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, festzustellen, inwieweit das dielektrische Dispersionsverhalten durch Molekülorientierungen, erzeugt durch Verstrecken, beeinflußt wird (4).

*) Auszug aus der Dissertation von K. Huff, Philipps-Universität, Philosophische Fakultät (Marburg/L. 1956).

**) Jetzige Anschrift: Bayerwerke, Dormagen/Rh.

[1]) Das Umgekehrte ist nicht notwendigerweise der Fall. Somit ist zu erwarten, daß auch das dielektrische Relaxationsspektrum sich durch Verstreckung verändert

2. Experimentelles

Das dielektrische Verhalten einer Substanz wird durch die komplexe Dielektrizitätskonstante (DK) beschrieben:

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - i\,\varepsilon''.$$

Die Untersuchung der DK hinsichtlich Real- und Imaginärteil ε' und ε'' als Funktion von Frequenz ν und Temperatur T erfolgt zweckmäßig mit einer Brückenmethode.

2.1. Die Meßbrücke

Verwendung fand eine symmetrische Brücke vom Wirktyp (5), die bereits hinsichtlich ihres Aufbaues, ihrer Vorteile und Eigenschaften ausführlich beschrieben wurde (6).

Die Brücke wird mit Wechselspannungen aus einem R-C-Generator gespeist, dessen Aufbau nach der von Bucher (7) angegebenen Schaltung gebaut wurde. Frequenzbereich 90 Hz bis 420 kHz, Einstellfehler im Absolutwert der Frequenz 0,8‰. Frequenzkonstanz während eines Tages $1 \cdot 10^{-4}\ \Delta\nu/\nu$.

Als Anzeigeverstärker diente ein selektiver R-C-Verstärker nach Feher und Kurtze (8): Spannungsverstärkung $5 \cdot 10^4$, Verstärkung für eine abgestimmte Frequenz ν_0 etwa 100 mal größer als für die erste Oberwelle $2\,\nu_0$.

Als Nullinstrument diente ein Kathodenstrahloszillograph.

Der maximale Gesamtfehler bei der DK-Bestimmung beträgt 1%, der maximale Gesamtfehler bei der tg δ-Bestimmung für tg δ-Werte oberhalb $5 \cdot 10^{-3}$ 0,3%, unterhalb $1 \cdot 10^{-3}$ 5%. Diese Fehlerangaben gelten jedoch nur für die Absolutwerte von DK und Verlustwinkel. Der Verlauf einer Meßkurve besitzt eine wesentlich höhere Relativ-Genauigkeit (s. hierzu Abb. 14). Einzelheiten über den Aufbau der Apparatur und die Fehlerrechnung sind aus der Dissertation O. Broens [l. c. (6)] zu ersehen.

2.2. Meßkondensator und Thermostat

Die Meßbrücke gestattet, den Verlauf sowohl der DK als auch des Verlustwinkels in Abhängigkeit von der Frequenz und von der Temperatur zu bestimmen.

Wir haben jedoch für das vorliegende Problem auf eine DK-Bestimmung verzichtet und nur den Verlustwinkel gemessen.

Erstens setzt eine DK-Bestimmung die Kenntnis der Leerkapazität des Meßkondensators bzw. die exakte Kenntnis der Geometrie der Meßprobe (Elektrodenfläche und Dicke der Probe für den Fall des Plattenkondensators) voraus. Da wir mit Proben in Folienform bis zu Dicken von 0,008 mm herab arbeiten mußten, die zudem keiner mechanischen und thermischen Behandlung unterworfen werden durften – z. B. war ein Aufschmelzen der Substanz auf die Elektroden bei verstreckten Proben nicht möglich –, wäre eine Bestimmung der zugehörigen Leerkapazität mit zu großen Fehlern behaftet gewesen.

Zweitens muß bei Variation der Temperatur auch der Gang der Leerkapazität mit der Temperatur exakt bekannt und beherrschbar sein (6).

Im übrigen liefert die Bestimmung der DK ε' neben tg δ für das vorliegende Problem keine wesentliche zusätzliche Information.

Da bei der Verlustwinkelmessung die Bestimmung der Leerkapazität entfällt – lediglich die Gesamtkapazität der Probe geht in die Messung ein – und da weiter auch die Veränderung der Leerkapazität mit der Temperatur, Foliendicke etc. den tg δ-Wert nicht beeinflußt, konnte der Meßkondensator in seiner Konstruktion sehr viel einfacher gehalten werden als für die von O. Broens durchgeführten Untersuchungen[2]).

Gerade diese Tatsache stellt für das vorliegende Problem einen erheblichen Gewinn dar[3]).

Während nämlich O. Broens für die gleichzeitige Erfassung von DK und Verlustwinkel einen sehr stabil gebauten und damit kompakten Probenkondensator verwenden mußte, dessen hohe Wärmekapazität und dessen großes Volumen den Temperierungsbereich notwendigerweise einschränkt, erlaubte der nunmehr anzuwendende Kondensator neben der Verwendung von kleinen und dünnen Proben auch eine Thermostatisierung über einen viel weiteren Temperaturbereich: Es konnten Temperaturen bis herab zu — 140°C erreicht werden.

Die Konstruktion des Meßkondensators war die folgende (Abb. 1):

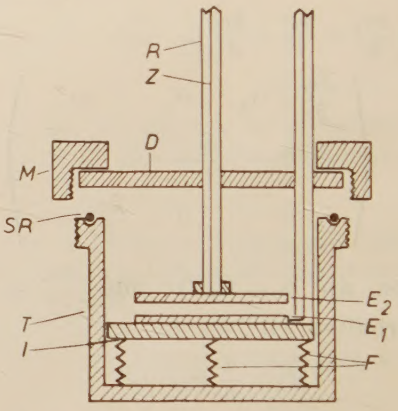


Abb. 1. Skizze des Meßkondensators

Eine Isolierscheibe (I) trägt eine rechteckige Elektrode (E_1). Die zweite, gleichgroße Elektrode (E_2) ist isoliert durch den Deckel (D) geführt. Die Isolierscheibe ist auf drei Federn (F) gelagert, damit die zwischen den Elektroden befindliche Probe immer gut an diese gepreßt wird. Der Deckel wird mit einer Überwurfmutter (M) am Temperiertopf (T) befestigt. Die Dichtung geschieht durch einen Simrit-Ring (SR)[4]). Die Zuführungen (Z) zu den Elektroden sind teilwertgeschirmt durch Messingröhrchen (R) nach außen geführt.

Der Meßkondensator wurde bei Temperaturen oberhalb 20°C mit einem Ultra-Thermostaten nach Höppler temperiert (Konstanz ± 0,05°).

Zur Messung bei tiefen Temperaturen befand er sich (s. Abb. 2) in einem mit Petroläther (P) gefüllten Dewargefäß (D) von $^1/_2$ l Inhalt. Die Kühlung erfolgte durch flüssige Luft (FL), die mit einem Heber (H) dem Vorratsgefäß entnommen wurde und eine im Dewargefäß befindliche Kupferspirale (Sp) durchströmt. Die Thermostatisierung erfolgte durch Regelung der Stärke des die Spirale durchlaufenden Stromes von flüssiger Luft:

[2]) Andere Probleme erfordern unter Umständen die Messung des Real- und des Imaginärteils der DK und nicht nur die Bestimmung des Verlustwinkels als Verhältnis beider.

[3]) Eine Analyse der Messungen auf das Relaxationsspektrum ist allerdings streng nur aus ε' und ε'' als $f(\omega)$ gewinnbar. Für niedrige Maxima aber liegen die Unterschiede der Auswertung von ε'' und tg δ innerhalb der experimentellen und rechnerischen Fehlergrenzen (s. Abschn. 3.1).

[4]) Wir danken der Fa. C. Freudenberg, Weinheim, für die kostenlose Überlassung der Simrit-Ringe.

Im Vorratsgefäß herrscht durch das Verdampfen der flüssigen Luft immer ein gewisser Überdruck. Dieser Druck wurde durch ein Rohr (*Ro*) konstant gehalten, das mehr oder weniger tief in einen Standzylinder (*Z*)

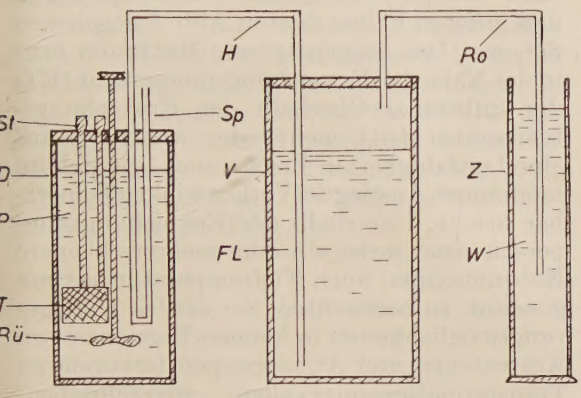


Abb. 2. Thermostat für tiefe Temperaturen

mit Wasser (*W*) taucht. Vor Beginn der Messung wurde das Petrolätherbad mit dem darin befindlichen Kondensator auf die gewünschte Temperatur gebracht (eine Abkühlung von Zimmertemperatur auf — 100° C war innerhalb von 15 Minuten erreicht). Dann wurde durch Heben und Senken des Rohres der Flüssige-Luft-Strom so lange geregelt, bis die Temperatur des Bades sich nicht mehr merklich ändert. Im allgemeinen war dies nach etwa 10 Minuten erreicht. Die Temperaturkonstanz über 2 Stunden – eine Messung über den gesamten Frequenzbereich dauerte 45 Minuten – betrug bei extremen Bedingungen, d. h. bei den tiefsten Temperaturen $\pm$ 0,5°[5]).

Diese einfache Thermostatisierung für tiefe Temperaturen hat sich ausgezeichnet bewährt.

2.3. Meßmethodik

Für tg δ-Messungen ist es unbedingt erforderlich, einen einwandfreien Kontakt zwischen der Probe und den Elektroden (ohne Lufteinschlüsse) herzustellen. Ein Aufschmelzen auf die Elektroden kam nicht in Betracht, da hierdurch die Verstreckung rückgängig gemacht wird. Die übliche Methode des Aufkaschierens von dünnen Metallfolien versagt bei tiefen Temperaturen, da die Metallfolien infolge Gefrierens des Kaschierungsmittels (meistens Paraffinöl) nicht mehr auf der Meßfolie haften. Als sehr gut brauchbar erwiesen sich dagegen die verschiedenen Leitsilbersorten der Fa. Degussa, Frankfurt/Main (kolloide Silberlösungen, die mit einem Haarpinsel auf die Folienoberfläche aufgebracht werden)[5a]). Das Lösungsmittel wurde durch Trocknen in Zimmerluft oder im Trockenschrank bei der jeweils höchsten, erlaubten Temperatur für das betreffende Hochpolymere entfernt.

Durch vergleichende Messungen dieser Folien mit Proben, die aufkaschierte Zinnfolien trugen – in geeigneten Temperaturintervallen – wurde sichergestellt, daß keine der von uns verwendeten Leitsilbersorten die dielektrischen Werte der Hochpolymeren verfälscht. Es wurden die Leitsilbersorten 200, 246 und 252 benutzt und jeweils die Sorte ausgewählt, die am besten auf dem betreffenden hochpolymeren Material haftete.

Vor der Messung wurden alle Proben im Vakuumexsikkator über Phosphorpentoxyd getrocknet, während der Messung befanden sie sich ebenfalls über Phosphorpentoxyd.

Daß Feuchtigkeit der Meßproben die Verlustwinkelwerte wesentlich beeinflussen kann, zeigt Abb. 3. Die tg $\delta = f$(Zeit)-Kurve besitzt den typischen Verlauf einer Entquellungsisotherme.

Nun ist es bekannt, daß viele Eigenschaften gerade der Polyamide stark vom Feuchtigkeitsgehalt abhängen. Aber auch bei einer Substanz wie Polystyrol, dessen maximale Wasseraufnahme bei Zimmertemperatur nur 0,3% beträgt, hat die geringe Wasseraufnahme starken Einfluß auf die dielektrischen Werte (Abb. 4).

Doch nicht nur die Absolutwerte des Verlustwinkels, sondern auch die Lage der Dispersionsgebiete bezüglich Frequenz und Temperatur werden durch den Wassergehalt beeinflußt, da das Wasser als Weichmacher wirkt und durch Weichmacher die Dispersionsgebiete im allgemeinen verflacht und zu tieferen Temperaturen verschoben werden.

Daher mußte bei allen dielektrischen Messungen auf absolute Trocknung bzw. definierten Feuchtigkeitsgehalt größter Wert gelegt werden.

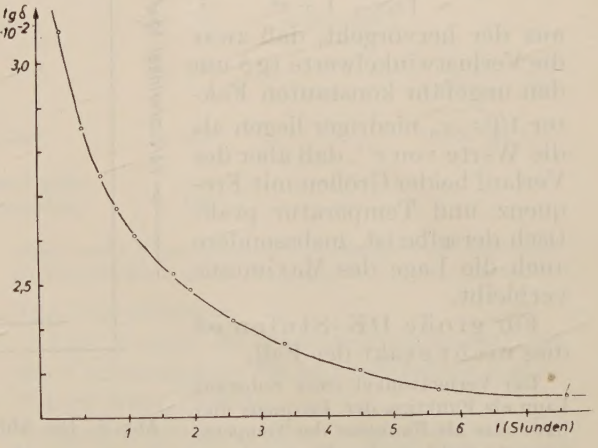


Abb. 3. Abhängigkeit der tg δ-Werte einer zimmerfeuchten Polyamid-Probe von der Zeit während Trocknung mit Phosphorpentoxyd; Temperatur + 20° C, Frequenz 10 kHz

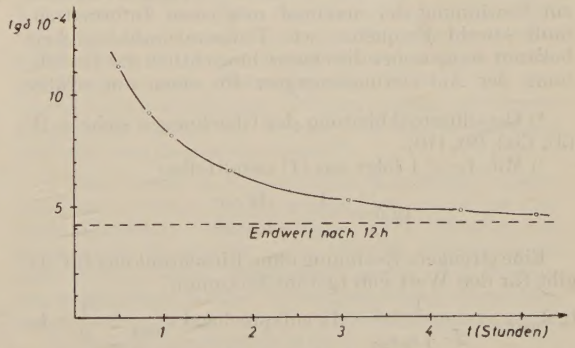


Abb. 4. Abhängigkeit der tg δ-Werte einer zimmerfeuchten Polystyrolprobe von der Zeit über Phosphorpentoxyd; 20° C; 1 kHz

[5]) Diesem Fehler in der Temperatur entspricht – aus der Auftragung $\log \nu_m = f(1/T)$ entnommen (s. sp.) – ein Fehler im Absolutwert der Frequenz von 0,5‰. Der Fehler in der Temperatur liegt also in derselben Größenordnung wie die Einstellgenauigkeit der Frequenz.

[5a]) Wir danken der Fa. Degussa, Frankfurt a. Main, für ihr Entgegenkommen bei der Suche nach der bestgeeigneten Leitsilberlösung.

3. Meßergebnisse

3.1. Vorbemerkungen

Für die Frequenzabhängigkeit von ε' und $\operatorname{tg}\delta$ gilt bekanntlich[6])

$$\left.\begin{aligned} \varepsilon' &= \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1+x^2}, \\ \operatorname{tg}\delta &= \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} = \frac{\Delta\varepsilon \cdot x}{\Delta\varepsilon + \varepsilon_\infty (1+x^2)} \end{aligned}\right\} \quad [1]$$

mit

$$\left.\begin{aligned} x &= \frac{\varepsilon_\infty + 2}{\varepsilon_0 + 2} \cdot \omega\tau, \\ \Delta\varepsilon &= \varepsilon_0 - \varepsilon_\infty. \end{aligned}\right\}$$

Die Größen ε_0 und ε_∞ (statische und Hochfrequenz-DK) und damit die zugehörige DK-Stufe für einen Relaxationsmechanismus läßt sich bei nicht zu starker Überlappung der $\operatorname{tg}\delta$-Maxima sowohl aus den Frequenz- wie aus den Temperaturkurven im allgemeinen mit hinreichender Genauigkeit erschließen.

ω ist die Kreisfrequenz $2\pi\nu$ und τ die Relaxationszeit $= 1/\nu_0$.

Für kleine DK-Stufen $\Delta\varepsilon$ gilt die Näherung[7]):

$$\operatorname{tg}\delta = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_0\,\varepsilon_\infty}} \frac{\Delta\varepsilon \cdot x}{1+x^2}, \quad [2]$$

aus der hervorgeht, daß zwar die Verlustwinkelwerte $\operatorname{tg}\delta$ um den ungefähr konstanten Faktor $1/\sqrt{\varepsilon_\infty\,\varepsilon_0}$ niedriger liegen als die Werte von ε'', daß aber der Verlauf beider Größen mit Frequenz und Temperatur praktisch derselbe ist, insbesondere auch die Lage des Maximums verbleibt.

Für große DK-Stufen ist dies nicht exakt der Fall.

Der Verlustwinkel einer Substanz kann als Funktion der Frequenz und bzw. oder als Funktion der Temperatur untersucht werden. Den rascheren Überblick über das Verhalten einer Substanz liefert die Temperaturdispersion. Strenge quantitative Auswertungsmethoden für das Spektrum bestehen dagegen nur für die Frequenzdispersion (9). Zur zusätzlichen Ermittlung von Aktivierungsgrößen, d. h. zur Gewinnung der maximal möglichen Information, muß sowohl Frequenz- wie Temperaturabhängigkeit bekannt sein, wobei die erstere hinsichtlich der Berechnung der Aktivierungsenergien für einen nur relativ kleinen Bereich der Frequenz über 3–4 Dekaden im allgemeinen ausreicht.

Der Temperaturverlauf des Verlustwinkels einer hochpolymeren Substanz entspricht in den meisten Fällen dem in Abb. 5 gegebenen Schema. Das ausgeprägteste Maximum liegt in der Nähe der Erweichungstemperatur (ET) der Substanz. Oberhalb der Erweichungstemperatur tritt mehr oder weniger stark eine Leitfähigkeit in Erscheinung, die sich im monotonen Anstieg des Verlustwinkels bemerkbar macht. Unterhalb der Erweichungstemperatur sind meist ein oder mehrere kleinere Nebenmaxima, auch Tieftemperaturmaxima genannt, zu beobachten. Sie werden Umlagerungsmöglichkeiten in kleinen Bereichen von Kettenteilen und Atomgruppen (sekundären Transformationsintervallen) zugeschrieben, die auch noch im festen Zustand bis zur zugehörigen Temperaturlage des Nebenmaximums herab erhalten bleiben und erst darunter einfrieren. Das Hauptmaximum entspricht bekanntlich dem Beweglichwerden ganzer Kettensegmente.

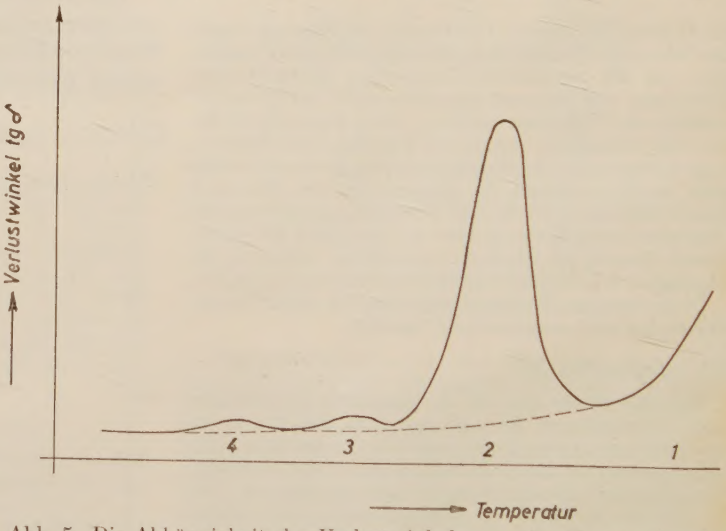


Abb. 5. Die Abhängigkeit des Verlustwinkels von der Temperatur für Hochpolymere im Prinzip

Die Überlagerung der verschiedenen Maxima und der Leitfähigkeit wird nicht immer zu einem derart klar aufgeteilten Verlauf des Verlustwinkels mit der Temperatur, wie in Abb. 5 gezeigt, führen. Nebenmaxima können zuweilen im Hauptmaximum verschwinden, und das Hauptmaximum selbst kann ebenfalls durch die Leitfähigkeit stark verzerrt und überdeckt werden.

Aus schon weit zurückliegenden Arbeiten, z. B. (11), ist nun bekannt, daß geringe Feuchtigkeitsgehalte und Weichmachergehalte Form und Lage vor allem der Nebenmaxima stark verändern.

Diese Empfindlichkeit auf äußere Einflüsse war ein wesentlicher Anlaß,

[6]) Detaillierte Ableitung der Gleichungen siehe z. B. (3), (3a), (9), (10).

[7]) Mit $\Delta\varepsilon \ll 1$ folgt aus [1] unmittelbar

$$\operatorname{tg}\delta = \frac{1}{\varepsilon_\infty} \cdot \frac{\Delta\varepsilon \cdot x}{1+x^2}.$$

Eine strengere Rechnung ohne Einschränkung für $\Delta\varepsilon$ gibt für den Wert von $\operatorname{tg}\delta$ im Maximum

$$\operatorname{tg}\delta_{\max} = \frac{1}{2 \cdot \sqrt{\varepsilon_0\,\varepsilon_\infty}} \cdot \Delta\varepsilon \text{ entsprechend } \varepsilon''_{\max} = \frac{1}{2} \cdot \Delta\varepsilon$$

(s. P. Debye, Polare Molekeln). Damit dürfte [2] eine ziemlich gute Näherung auch für den Verlauf von $\operatorname{tg}\delta$ darstellen.

die Beeinflussung der Nebenmaxima durch Orientierungszustände und damit ihre Veränderung bei Deformation der Substanzen zu untersuchen.

Bringt doch eine Verstreckung eine Erhöhung der Flexibilität, d. h. letzten Endes ähnliche Effekte wie die Weichmachung mit sich (1).

In den folgenden Kapiteln bis S. 18 sei zunächst das gemessene Untersuchungsmaterial rein phänomenologisch zusammengestellt.

Eine Übersicht über die untersuchten Substanzen gibt die Tab. 1.

Maßnahmen zeitlich zurück[8]). Wir haben daher die Temperaturabhängigkeit des Verlustwinkels bei diesen Hochpolymeren von — 130° C beginnend bis herauf zu der Temperatur gemessen, bei der erstmalig eine die Schrumpfung des verstreckten Materials anzeigende zeitliche Änderung der dielektrischen Werte eintrat.

Die Meßergebnisse sind hier auszugsweise in Kurvenform dargestellt. Die Meßgenauigkeit entspricht etwa dem Durchmesser der in die Meßkurven eingezeichneten Kreise, so daß die gezogenen Folgerungen unter Berücksichtigung der erreichten Meßgenauigkeit gelten. Von

Tabelle 1

Übersicht über die verwendeten Substanzen

Substanz	vorliegende Form	entreckt, bzw. aufgeschmolzen bei ° C	Schmelz- bzw. Erweichungstemperatur ° C	verstreckt bei ° C um %	redrawing*) bei ° C um %
Polyvinylchlorid, nicht nachchloriert (BASF)	Walzfolie	+ 100	etwa + 70 bis 77	+ 80°/40%	—
Polyvinylchlorid, nachchloriert (frühere IG-Wolfen) .	verstreckte Folie	+ 100	+ 77	—	+ 20°/150%
Polyvinylalkohol (Kalle & Co.)	unverstreckte Folie	—	+ 85	+ 20°/300%	—
Terylen (Bayer-Werke, Leverkusen)	verstrecktes Band	+ 280	+ 260	—	+ 20°/400% u. + 60°; + 120°
Polyamid SH (Bayer-Werke, Leverkusen)	verstrecktes Band	+ 250	+ 220	—	+ 20°/500%
Polystyrol (Nordd. Seekabelwerke, Nordenham) ..	verstreckte Folie	in Benzol gelöst und gegossen	+ 100	—	—

Das Material lag teilweise von der Herstellung her in verstreckter Form vor und mußte somit in den unverstreckten Zustand überführt werden. Teilweise wurde auch unorientiertes Material erst zum Zwecke der Messung von uns verstreckt. Die Querreckungen (redrawing) wurden stets von uns vorgenommen. Tab. 1 läßt die Behandlung und den Ausgangszustand der Substanzen erkennen.

Hochpolymere können entweder im rein amorphen oder partiell-kristallinen Zustand vorliegen. Die innerhalb der Kristallite befindlichen Dipole sind durch den Einbau in das Kristallgitter in ihrer Beweglichkeit so stark behindert, daß man Beiträge zur dielektrischen Polarisation im untersuchten Frequenzbereich im allgemeinen nicht erwarten kann. Die dielektrisch gefundenen Dispersionsgebiete beziehen sich also nur auf die amorphen Anteile. Trotzdem sind die Verhältnisse bei amorphen und partiell-kristallinen Hochpolymeren so unterschiedlich, daß man sie zweckmäßig getrennt behandelt.

3.2. Messungen an amorphen Hochpolymeren

Der Einfluß der Verstreckung auf die Dispersions-Kurven läßt sich für amorphe Hochpolymere nur bei den Tieftemperaturmaxima erfassen. Innerhalb und oberhalb des Erweichungsintervalles werden diese Substanzen kautschukelastisch oder plastisch. Dadurch geht jede Orientierung außer bei besonderen

*) Nochmaliges Querrecken schon gereckter Proben.

einer nochmaligen parallelen Wiedergabe der Meßwerte in Tabellenform wurde im Gegensatz zu (6) abgesehen.

3.21. Polyvinylchlorid

Abb. 6 stellt die Temperaturabhängigkeit des Verlustwinkels für unverstrecktes Polyvinylchlorid dar[9]).

Der steile Anstieg bei hohen Temperaturen zeigt den Beginn des Hauptdispersionsgebietes an. Polyvinylchlorid besitzt zwischen — 10 und + 40° C ein zweites Dispersionsgebiet, das bei der 1 kHz-Kurve wegen der Überlagerung mit dem Hauptdispersionsgebiet als flache Schulter erscheint. Bei der 10 kHz-Kurve ist dieses Maximum nur noch schwach angedeutet, bei der 100 kHz-Kurve fehlt es ganz. Dies liegt daran, daß sich die Tieftemperaturmaxima allgemein bei Temperaturvariation stärker über der Frequenz verschieben als die zugehörigen Hauptmaxima. Daher liegt das bei niedrigen Frequenzen noch abtrennbare Nebenmaximum bei höheren Frequenzen bereits im Bereich des Hauptmaximums und wird von diesem überdeckt[10]).

[8]) Man könnte z. B. gespannten Kautschuk messen, was jedoch weitere Vorkehrungen hinsichtlich des Probenkondensators verlangt. Eine alte DK-Messung von gespanntem Kautschuk siehe (13): die Diskussion gemäß Wienerscher Mischkörpertheorie, die Messung mit gedämpften Wellen. Inzwischen liegen eigene Messungen auch hierzu vor: Veröffentlichung demnächst.

[9]) Technisches Produkt BASF

[10]) R. M. Fuoss (11) hat dieses Maximum bei niedrigen Frequenzen ebenfalls vermessen. Unsere Messungen stimmen mit denen von Fuoss überein.

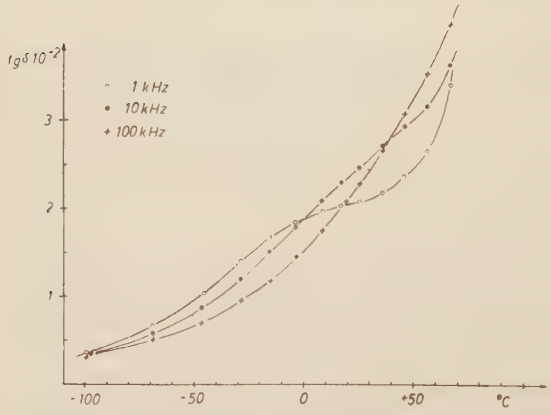


Abb. 6. Unverstrecktes Polyvinylchlorid; tg $\delta = f(t)$ für 1, 10 und 100 kHz

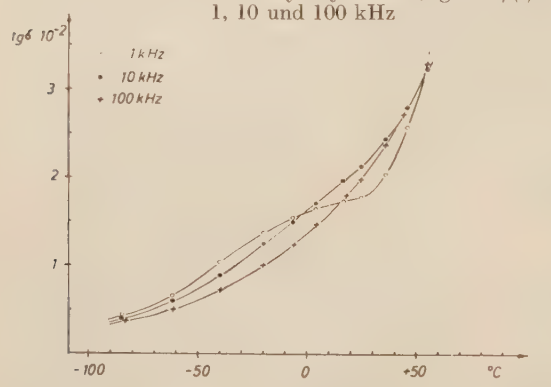


Abb. 7. Verstrecktes Polyvinylchlorid; tg $\delta = f(t)$ für 1, 10 und 100 kHz

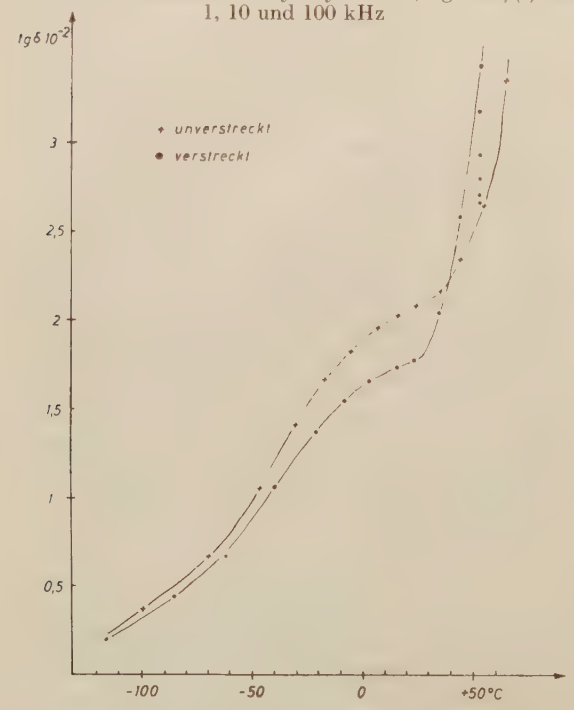


Abb. 8. Verstrecktes und unverstrecktes Polyvinylchlorid; tg $\delta = f(t)$ für 1 kHz. Die bei + 55° C eingezeichneten Punkte zeigen eine zeitliche Änderung der tg δ-Werte an. Erklärung im Text

Die entsprechenden Kurven des verstreckten Materials sind im Habitus ähnlich denen des unverstreckten Materials (Abb. 7). Die Unterschiede zwischen beiden Materialien zeigt Abb. 8.

Die flache Schulter wird im verstreckten Zustand deutlicher ausgeprägt, d. h. das Nebenmaximum wird durch die Verstreckung erniedrigt.

Bei + 40° C schneidet die Kurve des verstreckten Materials die des unverstreckten und liegt dann höher. Dies ist aber bereits ein instabiler Zustand: Die bei + 55° C eingezeichneten Punkte sind im Abstand von 10 Minuten bei konstanter Temperatur gemessen. Der Abfall ist auf eine Schrumpfung des verstreckten Materials zurückzuführen. Nach etwa 1,5 Stunden ist die Kurve des unverstreckten Materials erreicht.

Wir haben nun den Versuch unternommen, das Nebenmaximum vom Hauptmaximum zu isolieren. Bekanntlich wird bei einer solchen Anlagerung eines Nebenmaximums an ein Hauptmaximum die Maximumhöhe nicht faßbar und das Maximum in seiner Temperaturlage verschoben. Wir wollten jedoch feststellen, ob eine merkliche Verschiebung des Maximums durch die Verstreckung erfolgt. Wir wählten hierzu folgendes Verfahren (s. Abb. 9):

Die Kurven 1a und 2a werden als monoton abfallende Funktionen etwa dem Kurvenver-

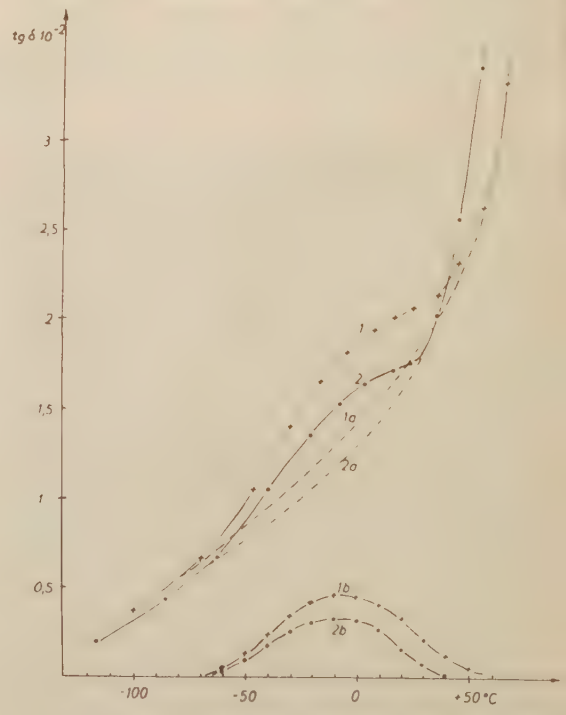


Abb. 9. Isolierung der Nebenmaxima beim Polyvinylchlorid

lauf ohne Nebenmaximum entsprechen. Die Werte dieser angenommenen Kurven wurden nun von den Werten der gemessenen Kurven des unverstreckten (Kurve 1) bzw. des ver-

streckten Materials (Kurve 2) abgezogen. Man erkennt deutlich die Erniedrigung des Nebenmaximums der verstreckten (Kurve 2b) gegenüber der unverstreckten Substanz (Kurve 1b). Daß die Temperaturlage des Maximums bei Verstreckung praktisch nicht geändert wird, läßt sich nun klar erkennen.

Diese Abtrennung erscheint rein formal und nicht willkürfrei. Mangels einer streng analytischen Formulierung für die Hauptdispersionsgruppe lohnt es nicht, sie in besserer Näherung auszuführen. Es wurde nachgeprüft, daß ein verschiedenartiges Einmündenlassen der angenommenen Kurven in kleine tg δ-Werte an den Schlußfolgerungen keine merkbare Änderung hervorruft. Im übrigen hilft man sich auch in anderen, ähnlich gelagerten Fällen – ohne wesentliche Bedenken – auf gleiche Art, z. B. bei der Abtrennung von Röntgeninterferenzen vom „Streuuntergrund".

Als zweites Material verwendeten wir ein Polyvinylchlorid, das aber im Gegensatz zu dem oben beschriebenen nachchloriert war[11]). Auch hier tritt das Nebenmaximum bei nicht wesentlich veränderter Temperaturlage auf. Allerdings sind die tg δ-Werte niedriger als beim nicht nachchlorierten Polyvinylchlorid.

In Abb. 10 sind die Kurven des unverstreckten und des verstreckten Materials zusammengestellt. Auch hier wird durch die Verstreckung das Nebenmaximum erniedrigt.

Wir haben nun die Proben senkrecht zur vorhandenen Verstreckungsrichtung nochmals verstreckt.

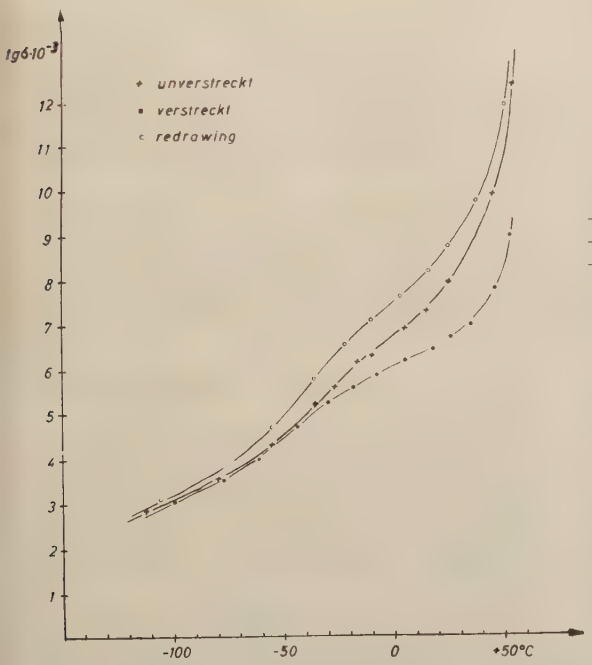


Abb. 10. Unverstrecktes, verstrecktes und quergerecktes Polyvinylchlorid (nachchloriert); tg $\delta = f(t)$ für 1 kHz

[11]) Vinifol, frühere IG-Werke Wolfen, zum Teil Material aus dem Jahre 1941.

Dieses Querrecken in zwei zueinander senkrechten Richtungen (engl. „redrawing") ist bei einer Reihe von Hochpolymeren besonders leicht möglich. Polyamide, vor allem weichgemachte, kann man z. B. dem Verfahren der Querreckung beliebig oft unterziehen (14) (15) (16).

Aus Abb. 10 ist zu ersehen, daß durch Querrecken das Nebenmaximum des Polyvinylchlorids erhöht wird.

Auch hier zeigt die Abtrennung des Nebenmaximums nach der oben beschriebenen Methode, daß sowohl durch Verstrecken als auch durch Querrecken praktisch keine Änderung der Temperaturlage der Nebenmaxima eintritt (Abb. 11).

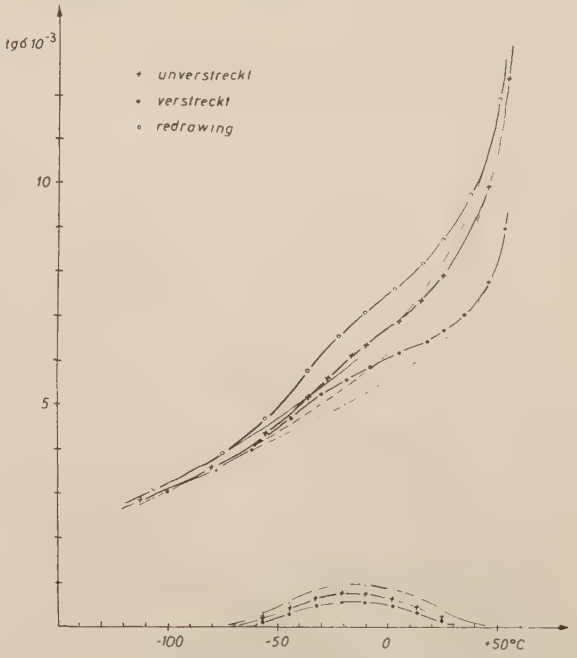


Abb. 11. Isolierung der Nebenmaxima (Abb. 10)
--- unverstreckte
-.-. verstreckte
—— quergereckte
} Substanz; angenommener Verlauf ohne Nebenmaxima

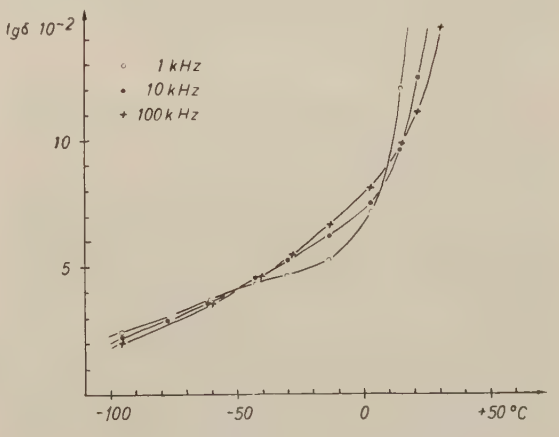


Abb. 12. Unverstreckter Polyvinylalkohol; tg $\delta = f(t)$ für 1, 10 und 100 kHz

3.22 Polyvinylalkohol[12])

Polyvinylalkohol[13]) läßt sich um etwa 300% dehnen, jedoch beträgt die bleibende Verformung nur ca. 100%. Der Rest von 200% ist eine elastische Verformung, die im Verlauf von Stunden abklingt. Wir haben daher das verstreckte Material einige Tage vor der Messung liegen gelassen, um definierte Verhältnisse zu erhalten.

Wie Abb. 12 zeigt, sind die Ergebnisse analog zu den am Polyvinylchlorid gewonnenen: Auch Polyvinylalkohol zeigt ein Nebenmaximum, das sich an das Hauptmaximum als flache Schulter anschließt. Das Maximum liegt hier zwischen — 50 und 0°C.

Auch hier wird das Nebenmaximum durch die Verstreckung erniedrigt (Abb. 13).

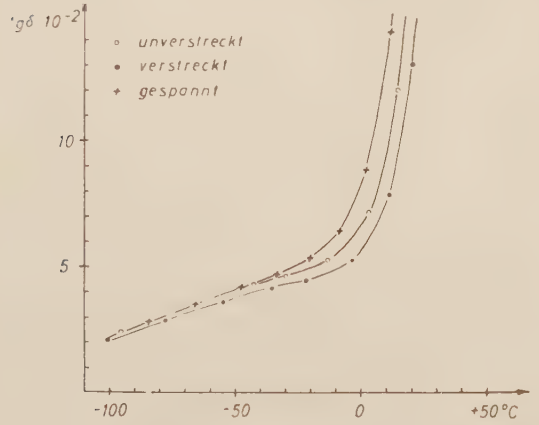


Abb. 13. Unverstreckter, verstreckter und gespannter Polyvinylalkohol; tg $\delta = f(t)$ für 1 kHz

Wir haben inzwischen Polyvinylalkohol auch mit der elastischen Dehnung von 200%, also um insgesamt etwa 300% gedehnt, untersucht. Zu diesem Zweck war die Folie während der Messung zwischen zwei Backen eingespannt. Die Kurve fällt bei tiefen Temperaturen mit der des unverstreckten Materials zusammen; der Anstieg zum Hauptdispersionsgebiet beginnt bei tieferen Temperaturen, d. h. die Kurve liegt ab etwa — 30°C oberhalb der des unverstreckten Materials.

3.23. Polystyrol

Polystyrol besitzt bei Zimmertemperatur infolge des fast unpolaren Charakters sehr kleine Verlustwinkel.

Im Erweichungsbereich jedoch wird der Einfluß der sehr zahlreichen Phenyldipole trotz ihres kleinen Momentes von 0,2 Debye-Einheiten durch das Auftreten eines Hauptmaximums bemerkbar, das je nach der Frequenz zwischen + 100 und + 150°C liegt (6). Die Höhe des Verlustwinkelmaximums beträgt hier etwa $4 \cdot 10^{-3}$, während die Maximahöhen der Verlustwinkel stärker polarer Substanzen in der Größenordnung 10^{-2} und höher liegen. Bei Temperaturen unterhalb + 100°C sinkt der Verlustwinkel auf einige 10^{-4}.

Die hohe Relativgenauigkeit unserer Brücke gestattete, trotz der Kleinheit von zu erwartenden Nebenmaxima auch für dieses fast unpolare Material Unterschiede zwischen dem verstreckten und unverstreckten Zustand festzustellen. Bekanntlich ist die Messung von Verlustwinkelwerten im Bereich von 10^{-4} sehr diffizil, sofern man die Absolutwerte feststellen will. Bei Differenzmessungen jedoch heben sich mögliche apparative Fehler zum größten Teil auf.

Als verstreckte Substanz verwendeten wir eine Styroflexfolie[14]). Um eine unverstreckte Probe desselben Materials zu erhalten, lösten wir ein Stück dieser Folie in Benzol, gossen die Lösung auf Quecksilber und ließen das

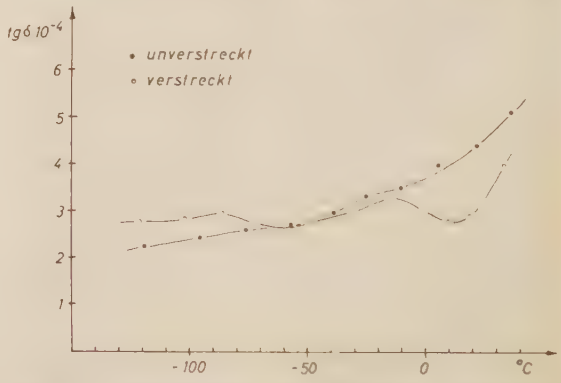


Abb. 14. Unverstrecktes und verstrecktes Polystyrol; tg $\delta = f(t)$ für 1 kHz. (Der relative Gang der Kurven ist durch Wiederholungsmessungen belegt.)

Benzol verdampfen, was ohne Rückstände von Benzol erreichbar ist.

Das verstreckte Polystyrol zeigt zwei relativ gut ausgeprägte Tieftemperaturmaxima. Im Kurvenverlauf des unverstreckten Materials finden sich davon allenfalls nur noch schwache Andeutungen.

3.3. Messungen an partiell-kristallinen Hochpolymeren

3.31. Terylen (Polyäthylenterephthalat)

Terylen[15]) hat die Eigenschaft, daß es sich durch rasches Abschrecken aus der Schmelze vollkommen amorph, durch Tempern aber weitgehend partiell-kristallin erhalten läßt (12).

Wir haben Proben im Trockenschrank aufgeschmolzen, einen Teil auf + 20°C abgeschreckt, die anderen Proben mit einer Abkühlgeschwindigkeit von 0,5°/min heruntergetempert. Das abgeschreckte Material ist farb-

[12]) Es ist zweifelhaft, ob man Polyvinylalkohol unter die amorphen Hochpolymeren einordnen darf. Polyvinylalkohol vermag bei geeigneter thermischer Behandlung erheblich zu kristallisieren. In der von uns verwendeten Form dürfte er jedoch im wesentlichen amorph vorgelegen haben.

[13]) Fa. Kalle & Co., Wiesbaden.

[14]) Fabrikat: Kabelwerk Nordenham

[15]) Material von den Farbenfabriken Bayer, Leverkusen.

los-durchsichtig und von guter Flexibilität, das getemperte weiß-undurchsichtig und sehr spröde. Das amorphe Material ist unterhalb + 80° C stabil, oberhalb dieser Temperatur beginnt es zu kristallisieren.

Das amorphe Terylen (Abb. 15) zeigt ein gut ausgeprägtes und weit abgetrenntes Tieftemperatur-Dispersionsgebiet[16]). (Das Hauptmaximum liegt für 1 kHz bei + 120° C, siehe später.) Mit steigender Frequenz verschieben sich die Maxima zu höheren Temperaturen, gleichzeitig nimmt die Höhe der Verlustwinkelmaxima zu.

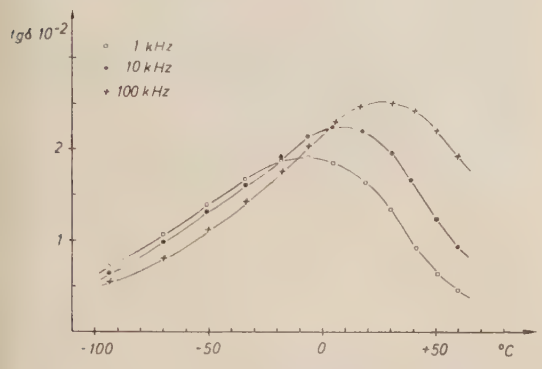


Abb. 15. Amorphes Terylen; tg $\delta = f(t)$ für 1, 10 und 100 kHz, Nebenmaximum

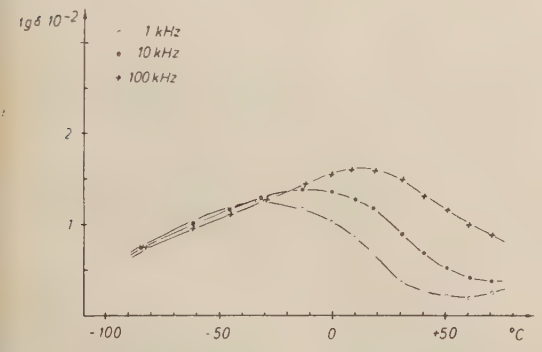


Abb. 16. Kristallines Terylen; (aufgeschmolzenes, langsam abgekühltes Material); tg $\delta = f(t)$ für 1, 10 und 100 kHz, Nebenmaximum

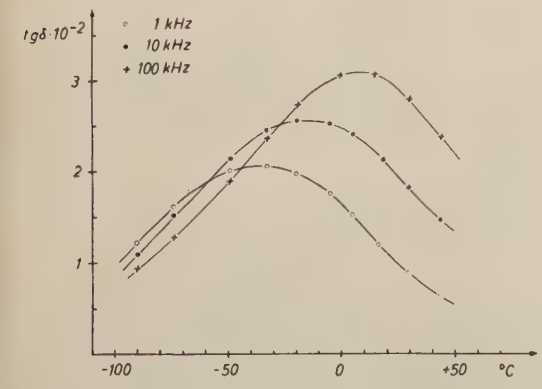


Abb. 17. Verstrecktes Terylen; tg $\delta = f(t)$ für 1, 10 und 100 kHz, Nebenmaximum

[16]) Das Hauptdispersionsgebiet des kristallinen Terylens und die Tieftemperaturmaxima des amorphen und des kristallinen Terylens sind bereits von W. Reddish (12) gemessen worden. Unsere Werte stimmen mit denen von W. Reddish, soweit er sie bestimmt hat, gut überein.

Die Verlustwinkelwerte des kristallinen Terylens (Abb. 16) sind gegenüber denen des amorphen stark herabgesetzt, außerdem ist das ganze Dispersionsgebiet zu etwas tieferen Temperaturen verschoben. Im übrigen zeigt sich der gleiche Gang der Maxima mit der Frequenz.

Abb. 17 zeigt die entsprechenden Kurven des verstreckten Materials.

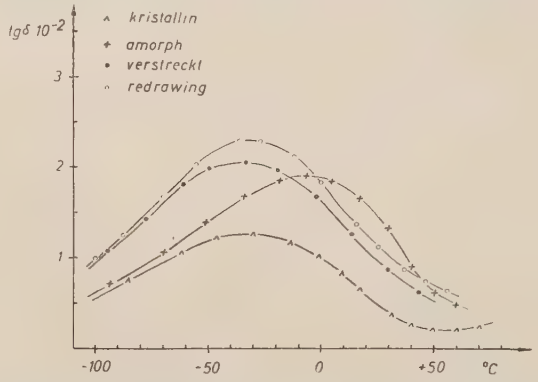


Abb. 18. Amorphes, kristallines, verstrecktes und quergerecktes Terylen; tg $\delta = f(t)$ für 1 kHz; verstreckt und quergereckt bei 20° C, Nebenmaximum

In Abb. 18 sind die Kurven des kristallinen, des amorphen und des verstreckten Materials für 1 kHz zusammengestellt. Das verstreckte Material zeigt eine gegenüber dem kristallinen Material bedeutende, gegenüber dem amorphen Material jedoch geringfügige Erhöhung der Verlustwinkelmaxima. Die Temperaturlagen des kristallinen und des verstreckten Materials stimmen überein, die Temperaturlage des amorphen Materials ist demgegenüber zu etwas höheren Temperaturen verschoben. Das Verhalten bei den anderen Frequenzen ist analog.

Durch Querrecken bei + 20° C wird auch hier das Maximum weiter erhöht.

Dieses „redrawing" haben wir nun bei verschiedenen Temperaturen ausgeführt. Das Verlustwinkelmaximum des bei + 60° C quergereckten Materials ist gegenüber dem des bei + 20° C quergereckten Materials nur geringfügig erniedrigt (Abb. 19). Es besteht jedoch ein großer Unterschied zwischen diesen beiden Kurven und der Kurve des bei + 120° C quergereckten Materials: Das Verlustwinkelmaximum ist hier so stark erniedrigt, daß es nur wenig über der Kurve des kristallinen,

unverstreckten Terylens liegt. Die Temperaturlage der Maxima bleibt in allen Fällen erhalten.

Wir haben weiter oben ausgeführt, daß bei amorphen Substanzen oberhalb des Erweichungsintervalles eine Schrumpfung des verstreckten Materials eintritt, so daß bei diesen Substanzen das oberhalb des Erweichungsintervalles liegende Hauptdispersionsgebiet nicht im verstreckten Zustand erfaßt werden kann. Auch bei partiell-kristallinen Substanzen tritt zwar oberhalb des Erweichungsintervalles der amorphen Bereiche eine Schrumpfung des verstreckten Materials ein. Diese ist jedoch im Vergleich zur Gesamtverstreckung geringfügig[17]).

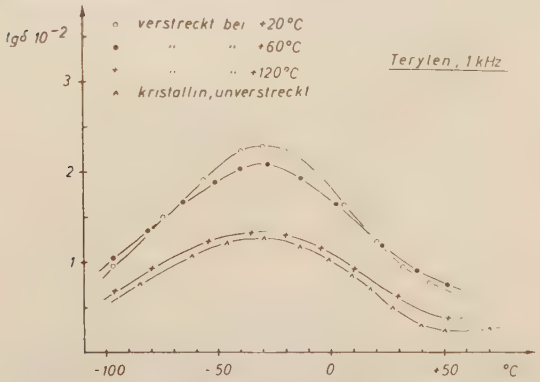


Abb. 19. Quergerecktes Terylen; $\operatorname{tg}\delta = f(t)$ für 1 kHz, Nebenmaximum

Erst kurz unterhalb des Schmelzpunktes der Kristallite, also bei wesentlich höheren Temperaturen, schrumpft gegebenenfalls das Material bis praktisch auf den Ausgangszustand.

Bei partiell-kristallinen Substanzen ist deshalb das Hauptdispersionsgebiet auch im verstreckten Zustand meßbar.

Um jedoch zeitliche Änderungen der dielektrischen Werte durch die geringfügige Schrumpfung oder durch Nachkristallisation auszuschalten, haben wir Proben des unverstreckten und des verstreckten Terylens 48 Stunden bei der Temperatur getempert, bis zu der die späteren Messungen erfolgten (+ 170° C; der Schmelzpunkt der Kristallite liegt bei + 260° C)[18]).

Abb. 20 zeigt das Hauptdispersionsgebiet des kristallinen, unverstreckten Terylens. Das Maximum wird mit steigender Frequenz unter Erhöhung der Verlustwinkelmaxima zu höheren Temperaturen verschoben. Der Anstieg bei der 1 kHz-Kurve für hohe Temperaturen rührt von merkbar einsetzender Leitfähigkeit her.

In Abb. 21 sind die Verlustwinkelkurven des verstreckten, getemperten Materials dargestellt.

In Abb. 22 sind die Kurven des unverstreckten und des verstreckten Terylens für 1 kHz zusammen aufgetragen.

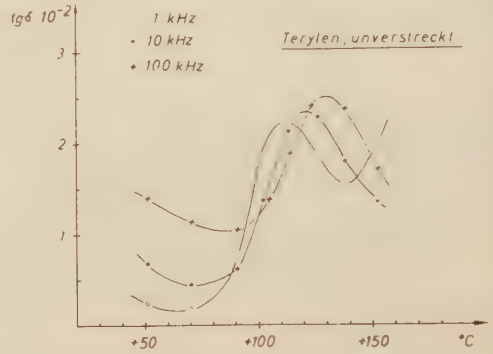


Abb. 20. Kristallines, unverstrecktes Terylen; $\operatorname{tg}\delta = f(t)$ für 1, 10 und 100 kHz, Hauptmaximum

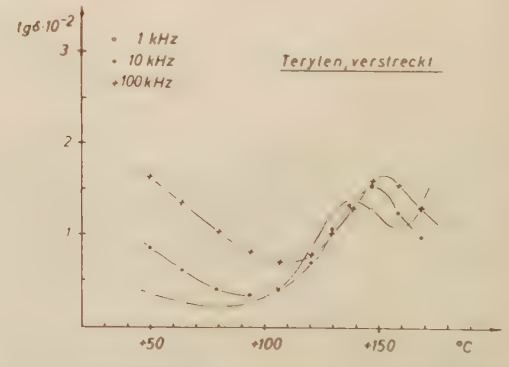


Abb. 21. Verstrecktes Terylen; $\operatorname{tg}\delta = f(t)$ für 1, 10 und 100 kHz, Hauptmaximum

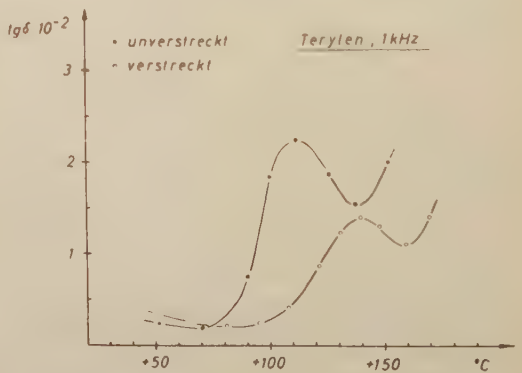


Abb. 22. Verstrecktes und unverstrecktes Terylen; $\operatorname{tg}\delta = f(t)$ für 1 kHz, Hauptmaximum

[17]) Vgl. z. B. in H. A. Stuart, Die Physik der Hochpolymeren (Berlin–Göttingen–Heidelberg 1956) Band III, S. 359ff, oder W. Brenschede (17)

[18]) Die getemperten Proben haben also einen anderen Verstreckungs- und Kristallisationsgrad wie die zur Messung des Tieftemperaturmaximums verwendeten (hierzu siehe Diskussion). Die Kurven des Hauptmaximums und des Tieftemperaturmaximums können daher auch nicht zu einem geschlossenen Kurvenzug aneinandergesetzt werden.

Das Verlustwinkelmaximum des verstreckten Terylens ist gegenüber dem des unverstreckten Materials stark erniedrigt und um etwa 30° zu höheren Temperaturen verschoben.

3.32. Polyamid aus Sebacinsäure und Hexamethylendiamin (Polyamid SH)

Das unverstreckte Polyamid[19]) besitzt ein Tieftemperaturmaximum, das sich unter Erhöhung der Maxima mit steigender Frequenz zu höheren Temperaturen verschiebt (Abb. 23). Bei hohen Temperaturen wird der Anstieg zum Hauptmaximum sichtbar, das für 100 kHz bei etwa 100° C liegt (s. sp.).

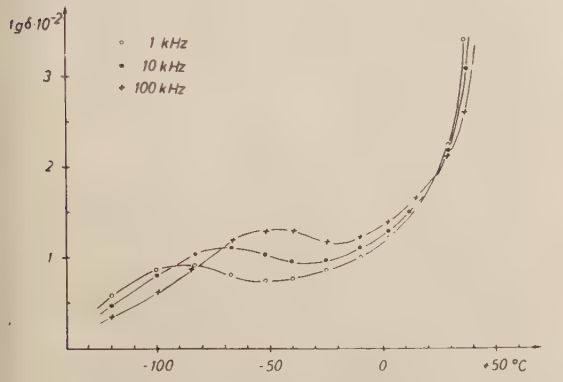


Abb. 23. Unverstrecktes Polyamid SH; tg $\delta = f(t)$ für 1, 10 und 100 kHz

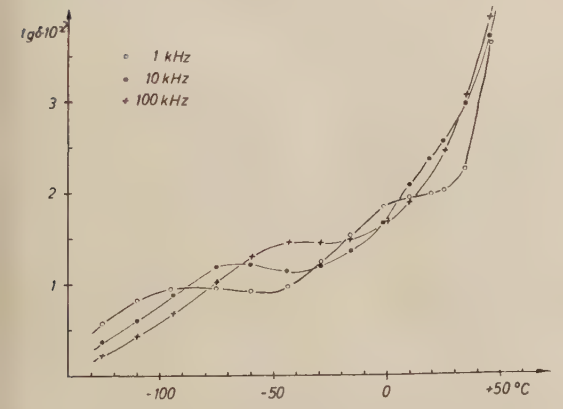


Abb. 24. Verstrecktes Polyamid SH; tg $\delta = f(t)$ für 1, 10 und 100 kHz

Beim verstreckten Polyamid SH (Abb. 24) ist die Temperaturlage der Tieftemperaturmaxima unverändert, die Höhen der Maxima scheinen gegenüber denen des unverstreckten Materials leicht vergrößert.

Jedoch tritt beim verstreckten Polyamid SH im Bereich zwischen 0° und + 30° C ein neues Nebenmaximum in Erscheinung, das beim unverstreckten Material nicht bemerkbar ist. Es erscheint bei der 1 kHz-Kurve als flache Schulter (Abb. 24), bei höheren Frequenzen wird es aus schon beim Polyvinylchlorid angeführten Gründen vom Anstieg zum Hauptdispersionsgebiet mehr oder weniger überdeckt.

Abb. 25 zeigt, daß durch Querrecken sowohl das Tieftemperaturmaximum als auch das Nebenmaximum weiter erhöht werden.

Abb. 26 bringt eine Zusammenstellung der Kurven des unverstreckten, verstreckten und quergereckten Materials, aus der die Veränderungen der Dispersionsgebiete, besonders das

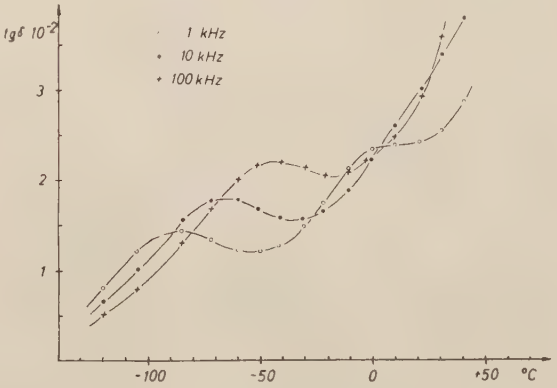


Abb. 25. Quergerecktes Polyamid SH; tg $\delta = f(t)$ für 1, 10 und 100 kHz

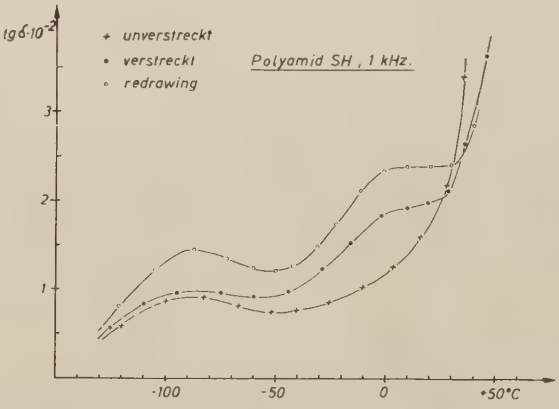


Abb. 26. Unverstrecktes, verstrecktes und quergerecktes Polyamid SH; tg $\delta = f(t)$ für 1 kHz

Neuauftreten des zweiten Dispersionsgebietes deutlich zu ersehen sind.

Wir haben beim Polyamid auch das neue Nebenmaximum (Verstreckungsmaximum) vom Hauptmaximum isoliert. Da hier, anders als beim Polyvinylchlorid, die Kurve des unverstreckten Materials kein Maximum aufweist, kann das Dispersionsgebiet quantitativ erfaßt werden (Abb. 27). Kurve 1 stellt die Verlustwinkelkurve des unverstreckten, Kur-

[19]) Material von den Farbenfabr. Bayer, Leverkusen.

ve 2 die des verstreckten und Kurve 3 die des quergereckten Materials dar. Die Kurven 2a, bzw. 3a sind die isolierten Kurven des verstreckten bzw. quergereckten Materials. Die Unsymmetrie beider Maxima rührt daher, daß sich zu tiefen Temperaturen schon der Anstieg zum Tieftemperaturmaximum bemerkbar macht. Wir haben daher beide Kurven symmetrisiert (gestrichelte Linien).

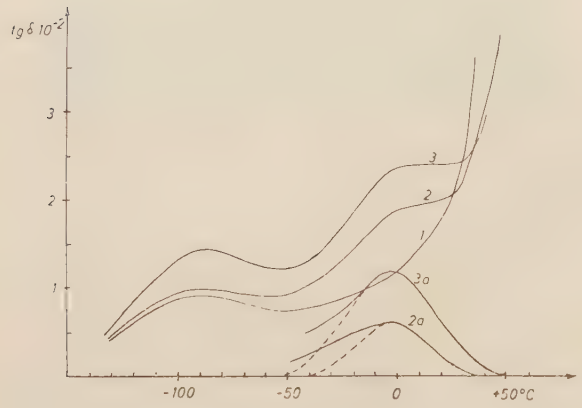


Abb. 27. Isolierung der Verstreckungsmaxima des Polyamids SH

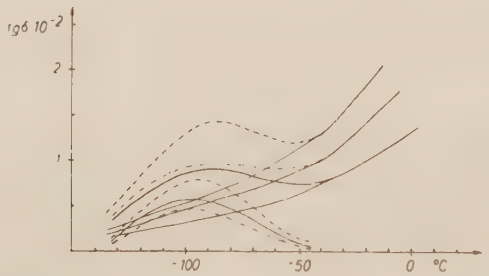


Abb. 28. Isolierung der Tieftemperaturmaxima des Polyamids SH; ———— unverstrecktes Polyamid SH; —.—.—. verstrecktes Polyamid SH; — — — — quergereckte Polyamid SH

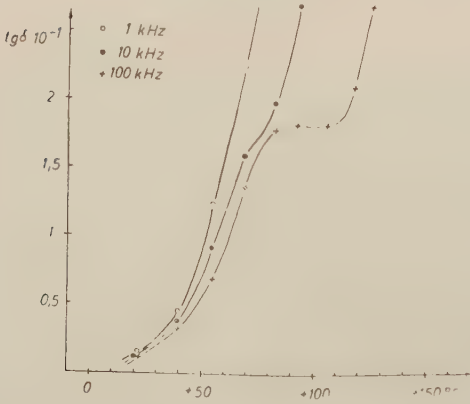


Abb. 29. Unverstrecktes Polyamid SH; Hauptmaximum; tg $\delta = f(t)$ für 1, 10 und 100 kHz

Beim Polyvinylchlorid und beim Polyvinylalkohol findet eine Erniedrigung der Maxima durch die Verstreckung statt. Eine Erhöhung der Maxima tritt erst beim Querrecken ein. Bei Betrachtung der Polyamid-Kurven (Abb. 26) könnte es zunächst scheinen, als träte hier eine Erhöhung bereits beim einseitig verstreckten Material ein. Es zeigt sich jedoch – wie schon eine Betrachtung der Abb. 26 vermuten läßt –, daß hier Überlagerungseffekte mit dem bei relativ niedrigen Temperaturen einsetzenden Anstieg zum Verstrekkungsmaximum eine Rolle spielen.

Wenden wir nämlich wieder die Methode der Abtrennung der Maxima vom „Untergrund" auf das Tieftemperaturmaximum an (Abb. 28), so sieht man, daß auch hier, wie bei den anderen Substanzen, dieses Maximum durch Verstrecken erniedrigt und erst durch Querrecken erhöht wird.

Abb. 29 zeigt das Hauptmaximum des unverstreckten Polyamids SH, das wir unter Beachtung der bereits beim Terylen beschriebenen Vorsichtsmaßnahmen zur Verhinderung einer zeitlichen Änderung der dielektrischen Werte (Tempern sowohl des unverstreckten, als auch des verstreckten Materials bei der jeweils höchsten Meßtemperatur) gemessen haben[20]). Bei dieser Substanz fällt bei niedrigen Frequenzen das Einsetzen der Ionenleitfähigkeit mit dem Anstieg zum Hauptmaximum zusammen, so daß die 1 kHz-Kurve überhaupt kein Maximum zeigt, während es bei der 10 kHz-Kurve schwach angedeutet ist. Erst bei der 100 kHz-Kurve macht es sich als horizontales Kurvenstück bemerkbar.

Die entsprechenden Kurven des verstreckten Polyamids SH sehen im Habitus ganz ähnlich aus wie die des unverstreckten Mate-

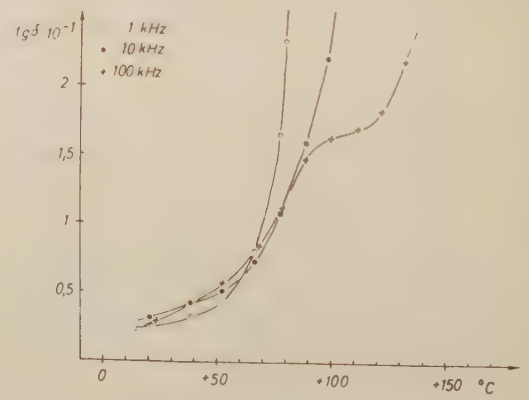


Abb. 30. Verstrecktes Polyamid SH; tg $\delta = f(t)$ für 1, 10 und 100 kHz, Hauptmaximum

[20]) Das Hauptmaximum des unverstreckten Polyamids SH ist schon von W. O. Baker und W. A. Yager (18) vermessen worden.

rials (Abb. 30). Die Zusammenstellung der 100 kHz-Kurven des unverstreckten und verstreckten Polyamids SH zeigt, daß – wie beim Terylen – das Hauptmaximum durch die Verstreckung und die nachfolgende Temperung erniedrigt und zu höheren Temperaturen verschoben wird (Abb. 31).

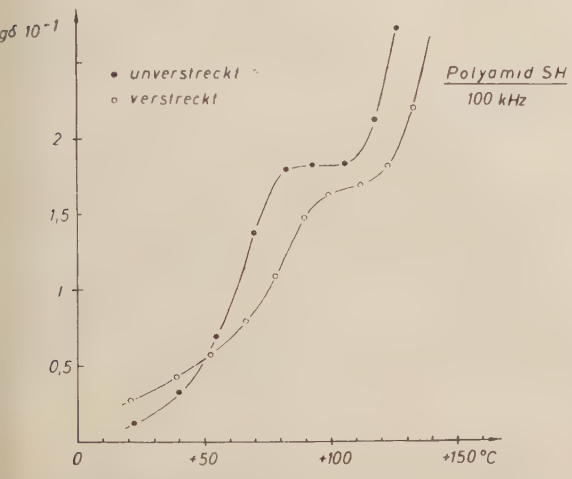


Abb. 31. Verstrecktes und unverstrecktes Polyamid SH; Hauptmaximum; $\mathrm{tg}\,\delta = f(t)$ für 100 kHz

3.33. Rilsan[21])

Wir haben außer dem Polyamid aus Sebacinsäure und Hexamethylendiamin noch ein weiteres Polyamid untersucht.

[21]) Material von der Fa. Organico, Paris.

Das Charakteristische im Aufbau eines Polyamids ist bekanntlich die CO-NH-Gruppe in der Kette, die in der Anordnung CO-NH. . . .CO-NH oder in der Anordnung CO-NH . . . NH-CO aufeinander folgen können. Andererseits kann die Zahl der CH_2-Gruppen zwischen den CO-NH-Gruppen variieren. Wir haben daher als zweites Polyamid das Rilsan ausgewählt, weil hier sowohl die Aufeinanderfolge der CO-NH-Gruppen als auch die Anzahl der CH_2-Gruppen gegenüber dem Polyamid SH verändert ist. Rilsan ist ein Kondensat aus ω-Aminoundecansäure, sein Grundbaustein ist: -NH$(CH_2)_{10}$-CO-NH-$(CH_2)_{10}$-CO-. Der Grundbaustein des Polyamids SH dagegen hat die Struktur: -CO-$(CH_2)_8$-CO-NH-$(CH_2)_6$-NH-.

Die Messungen an Rilsan zeigen nichts Neues gegenüber denen des Polyamids SH: Das Nebenmaximum ist auch hier im unverstreckten Zustand nicht zu bemerken, es tritt erst im verstreckten Zustand auf. Auch das Tieftemperatur-Maximum verhält sich analog zum Polyamid SH: Es wird durch Verstrekken erniedrigt, durch Querrecken erhöht. Der Anstieg zum Hauptmaximum und das Verstreckungsmaximum sind hier gegenüber dem Polyamid SH etwas zu tieferen Temperaturen verschoben[22]).

Abb. 32 zeigt einen Versuch, die dielektrischen Eigenschaften des Rilsan durch thermische Behandlung zu verändern. Verschiedene Proben wurden aufgeschmolzen, ein Teil auf + 20° C abgeschreckt, die anderen getempert. Die Kurven fallen bei tiefen Temperaturen exakt zusammen, jedoch setzt der Anstieg zum Hauptmaximum beim abgeschreckten Material früher ein als

[22]) Über den relativ geringen Einfluß der chemischen Struktur von Polyamiden auf Temperaturdispersionskurven bei mechanischen Messungen siehe K. Schmieder und K. Wolf (19).

Tabelle 2

Übersicht über die Änderungen der verschiedenen Maxima durch die Verstreckung

		Hauptmaximum	I. Nebenmaximum	II. Nebenmaximum
Polyvinylchlorid, nicht nachchloriert .	verstreckt	—	Erniedrigung	—
	redrawing	—	—	—
Polyvinylchlorid, nachchloriert	verstreckt	—	Erniedrigung	—
	redrawing	—	Erhöhung	—
Polyvinylalkohol	verstreckt	—	Erniedrigung	—
	redrawing	—	—	—
Terylen	verstreckt	Erniedrigung, Verschiebung zu höheren Temperaturen	abhängig von der Verstreckungstemperatur	—
	redrawing	—		—
Polyamid SH	verstreckt	Erniedrigung, Verschiebung zu höheren Temperaturen	entsteht neu	Erniedrigung
	redrawing	—	erhöht sich weiter	Erhöhung
Rilsan	verstreckt	—	entsteht neu	Erniedrigung
	redrawing	—	—	—
Polystyrol	verstreckt	—	—	—
	redrawing	—	entsteht bzw. wird ausgeprägter	wird ausgeprägter

beim getemperten. Auf jeden Fall stehen die Unterschiede in keinem Verhältnis zu den großen Veränderungen, wie sie beim abgeschreckten und getemperten Terylen auftreten.

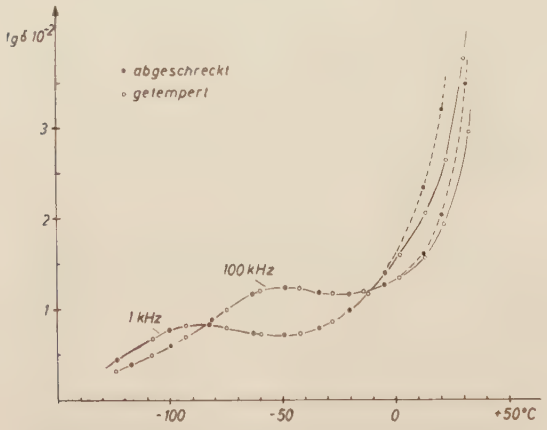


Abb. 32. Abgeschrecktes und getempertes Rilsan; $\mathrm{tg}\,\delta = f(t)$ für 1 und 100 kHz

Zum Schluß des experimentellen Teils sei noch eine Zusammenstellung der Meßergebnisse in Tabellenform gegeben (Tab. 2). Tab. 3 enthält die Doppelbrechungswerte für die verstreckten und quergereckten Substanzen, obwohl die Doppelbrechung bei partiell-kristallinen Substanzen bekanntlich kein einfaches Maß für die erreichte Orientierung ist.

Tabelle 3
Doppelbrechung der untersuchten Hochpolymeren

		$\lvert n' - n'' \rvert$
Polyvinylchlorid, nachchloriert	verstreckt	$3{,}0\ 10^{-3}$
	redrawing	$2{,}2\ 10^{-4}$
Polystyrol	verstreckt	$4{,}7\ 10^{-3}$
Polyamid SH	verstreckt	$3{,}5\ 10^{-2}$
	redrawing	$2{,}9\ 10^{-2}$
Terylen	verstreckt	$> 3{,}0\ 10^{-1}$
	redrawing	$2{,}9\ 10^{-1}$
Polyvinylalkohol	verstreckt	$7{,}6\ 10^{-3}$

4. Diskussion der Meßergebnisse

Die Strukturformeln der untersuchten Hochpolymeren lauten:

Polyvinylchlorid: $-(-CH_2-CH(Cl)-)_x-$

Polyvinylalkohol: $-(-CH_2-CH(OH)-)_x-$

Polystyrol: $-(-CH_2-CH(C_6H_5)-)_x-$

Terylen: $(-O(C_6H_4)CO-O(CH_2)_2-O-)_x$

Polyamid SH: $-(-CO-(CH_2)_8-CO-NH-(CH_2)_6-NH-)_x-$

Rilsan: $(-NH-(CH_2)_{10}-CO-NH-(CH_2)_{10}-CO-)_x$

Wenn man Frequenz- und Temperaturdispersions-Kurven vorliegen hat, so pflegt man diese im allgemeinen in zwei Richtungen auszuwerten:

1. Berechnung der Aktivierungsenergien;
2. Berechnung des Relaxationsspektrums und der Verteilungsfunktionen.

Im vorliegenden Fall muß nun dem Thema entsprechend maßgebend Wert auf die Diskussion der Änderungen der Dispersionskurven mit der Verstreckung, d. h. auf Änderungen der Aktivierungsenergien und des Relaxationsspektrums, gelegt werden.

4.1. Berechnung der Aktivierungsenergien

Trägt man die Werte $\log \nu_m$, bei denen der Verlustwinkel sein Maximum erreicht, gegen die zugehörigen Werte $1/T$ auf, so läßt sich aus der Neigung dieser Kurve, sofern sie eine Gerade ergibt, die experimentelle Aktivierungsenergie $\Delta E^*_{\mathrm{exp}}$ berechnen. Eine andere Frage ist es dann, ob und inwiefern den berechneten Aktivierungsgrößen eine physikalisch-anschauliche Bedeutung gegeben werden darf[23]).

Im Falle der dielektrischen Dispersion lassen sich jedoch mit Hilfe der reaktionskinetischen Theorie Zusammenhänge zu den Platzwechselerscheinungen, d. h. zur Kinetik in der Materie herstellen (20) (21).

In jeder Materie herrscht durch die thermische Bewegung eine mehr oder weniger ausgeprägte Fluktuation der Anordnung der Bausteine und ihrer energetischen Verkettung. Für das Eintreten einer Umlagerung (eines Platzwechsels) ist sowohl eine genügend hohe energetische Anregung zum Überspringen der Potentialschwellen als auch die sterische Vorbedingung der freien Nachbarlagen erforderlich: Die einzelnen Bausteine, z. B. eine polare Gruppe, schwingen mit einer relativ hohen Frequenz ν_0 im Kraftfeld ihrer Nachbarschaft. Sie vermögen bei ausreichender Anregung durch eine größere Fluktuation der thermischen Energie aus ihrer momentanen Potentialkuhle unter Überwindung der betreffenden Potentialschwelle heraus in eine neue Lage zu springen, vorausgesetzt, daß diese Nachbarlage gerade frei ist. In der reaktionskinetischen Theorie formuliert sich dies als mittlere Platzwechselfrequenz:

[23]) Formal werden sehr oft Aktivierungsgrößen aus Messungen „irgendwelcher" Größen als $f(1/T)$ berechnet, deren Wert für eine Klärung des betreffenden Phänomens problematisch bleibt, weil eine Beziehung der berechneten „Aktivierungsgrößen" zu einem Mechanismus nicht formuliert werden kann.

$$\nu = \nu_0 \cdot e^{-\Delta G^*/RT} = \nu_0 e^{-\Delta H^*/RT} \cdot e^{+\Delta S^*/R} \quad [3]$$

mit $\Delta G^* = \Delta H^* - T \cdot \Delta S^*$. Hierbei sind:

ΔG^* = Freie Aktivierungsenthalpie;
ΔH^* = Aktivierungsenthalpie;
ΔS^* = Aktivierungsentropie;
T = absolute Temperatur; R = Gaskonstante.

Die Frequenz ν_0 bedeutet die Schwingungsfrequenz in der Potentialkuhle und ergibt sich bei Annahme eines harmonischen Oszillators im parabolischen Potential zu kT/h[24]).

ΔH^* ist bis auf den Betrag RT identisch mit ΔE^*_{exp} ausgewertet aus der Darstellung $\log \nu_m = f(1/T)$:

$\Delta H^* = \Delta E^*_{\text{exp}} - RT$.

ΔS^* hängt mit der Zahl der freien Plätze in der Umgebung zusammen.

$\nu_0 e^{+\Delta S^*/R}$ als vorexponentieller Faktor[25]) und damit ΔS^* kann aus dem Ordinatenabschnitt der Darstellung $\log \nu_m = f(1/T)$ ermittelt werden.

Damit sind alle Größen prinzipiell zugänglich, nur ist die Auswertung der Aktivierungsentropie oder die Zahl der Freiheitsgrade meist mit erheblicher Unsicherheit belastet.

Für den dielektrischen Fall sind noch gewisse Faktoren zu beachten, die im Zusammenhang mit der Annahme für das innere Feld bestehen. Es gilt:

$$\nu_m = \frac{1}{2\pi} \cdot \frac{1}{\tau} \cdot \sqrt{\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_\infty}} = \frac{1}{2\pi} \cdot f \cdot \frac{kT}{h} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{RT}\right)^{26)} \quad [4]$$

mit $f = \dfrac{\varepsilon_\infty + 2}{\varepsilon_0 + 2}$, wobei τ die Relaxationszeit, ν_m die Frequenz, bei der der Verlustwinkel sein Maximum erreicht, darstellen.

Aus der Darstellung $\log \nu_m = f(1/T)$ ergibt die Neigung die experimentelle Aktivierungsenergie:

$$\Delta E^*_{\text{exp}}/R = -\frac{d(\ln \nu_m)}{d(1/T)} .$$

Gleiche Neigungen der Geraden $\log \nu_m = f(1/T)$ bedeuten also gleiche Aktivierungsenergien, Parallelverschiebungen der Geraden zeigen eine Änderung der Aktivierungsentropie oder der Frequenz ν_0 an.

Weiter ist für die Diskussion wesentlich, daß man unter Annahme eines linearen Zusammenhangs zwischen $\log \nu_m$ und $1/T$ auf die Lage eines Maximums über den gemessenen Frequenzbereich hinaus bei einer beliebigen anderen Frequenz extrapolieren kann. Man weiß außerdem aus experimentellen Zusammenstellungen von dielektrischen und mechanischen Messungen, daß das mechanische Maximum für dieselbe Frequenz etwa 5° bis 10° niedriger liegt als das entsprechende dielektrische (23)[27]). Mit Hilfe dieser beiden letzten Tatsachen ist ein Vergleich unserer Werte auch mit Werten aus mechanischen Messungen möglich.

[24]) Über das Zutreffen dieser Annahme vgl. die kritischen Bemerkungen in (3) S. 442.

[25]) Es ist aus den Experimenten allein nicht zu entscheiden, ob sich ν_0 oder ΔS^* mit T verändern. An sich ist der Gang von ν_0 mit T gemäß der Theorie durch universelle Konstanten definiert. Das gilt aber nur dann, wenn das Modell des harmonischen Oszillators zugrundgelegt werden darf (s. Anm. [24]).

[26]) Bei der Leitfähigkeit und der Diffusion, die ebenfalls Platzwechselerscheinungen sind, ist der Zusammenhang etwas anders, zum Teil einfacher (22). Eine genauere Diskussion der obigen Gleichungen siehe (3) und (6).

[27]) Thurn gibt auch eine Deutung dieses Befundes, doch sind die hier gezogenen Folgerungen unabhängig von dieser Deutung.

Das vorliegende experimentelle Material aus dielektrischen Messungen über die Nebenmaxima in der Literatur ist noch relativ gering. Dagegen treten bei mechanischen Messungen Nebenmaxima häufig und deutlicher in Erscheinung. Z. B. haben Schmieder und Wolf (19) für eine ganze Reihe von Hochpolymeren Nebenmaxima mechanisch festgestellt.

Es bestehen enge Beziehungen zwischen mechanischer und dielektrischer Dispersion: Einem Maximum des dielektrischen Verlustwinkels entspricht stets ein Maximum der mechanischen Schwingungsdämpfung oder Absorption, nicht aber unbedingt umgekehrt. Die häufige Feststellung von Nebenmaxima bei mechanischen Messungen hat zum Teil ihren Grund darin, daß sie sich wegen der meist sehr niedrigen Meßfrequenz (oft nur wenige Hz) deutlicher vom Hauptdispersionsgebiet abtrennen. Außerdem mag der störende „Untergrund" bei mechanischen Messungen im allgemeinen niedriger sein [man vgl. z. B. die Betrachtung von Garton (24) oder von F. H. Müller (3)]. Vielleicht spielt weiter eine Rolle, daß mechanische Messungen im Gebiet geringer Dämpfung wesentlich leichter durchzuführen sind als eine ausreichend exakte Erfassung kleiner Verlustwinkelwerte.

4.11. Tieftemperaturmaxima der Polyamide und des Polystyrols

Betrachten wir zunächst die bei den tiefsten Temperaturen gelegenen Maxima des Polyamids SH, des Rilsans und des Polystyrols. Ein Vergleich der experimentellen Kurven (Abb. 14, 23, 32) läßt vermuten, daß es sich hier um die einander entsprechenden Maxima handelt.

In Abb. 33 sind die Werte $\log \nu_m$, bei denen der Verlustwinkel sein Maximum erreicht, für diese drei Substanzen gegen die zugehörigen Werte von $1/T$ aufgetragen.

Die eingezeichneten Werte des Polyamids SH und des Rilsans in Abb. 33 beziehen sich sowohl auf unverstrecktes als auch verstrecktes Material, die des Polystyrols auf verstrecktes Material (wobei letztere Punkte die größten Schwankungen zeigten).

Die Meßpunkte des Polyamids SH liegen exakt auf einer Geraden, die Punkte der beiden anderen Substanzen gruppieren sich ebenfalls mit nur geringfügiger Streuung um diese Gerade herum. Da hiermit gezeigt ist, daß nicht nur die Lage der Tieftemperaturmaxima dieser drei Substanzen übereinstimmt, sondern daß auch ihre Verschiebung mit steigender Frequenz zu höheren Temperaturen die gleiche ist, kann man vermuten, daß bei diesen drei Substanzen das Dispersionsgebiet durch den gleichen molekularen Mechanismus hervorgerufen wird.

Der aus der Geraden errechnete Wert für die experimentelle Aktivierungsenergie beträgt $\Delta E^*_{\text{exp}} = 8{,}5$ kcal/Mol.

Die Darstellung der Abb. 33 erlaubt eine recht sichere Extrapolation der ν_m-Werte zu

niedrigen Frequenzen und damit einen Vergleich unserer Werte mit den Ergebnissen, die Schmieder und Wolf (19) bei mechanischen Dispersionsmessungen nach der Methode der freien Torsionsschwingungen gefunden

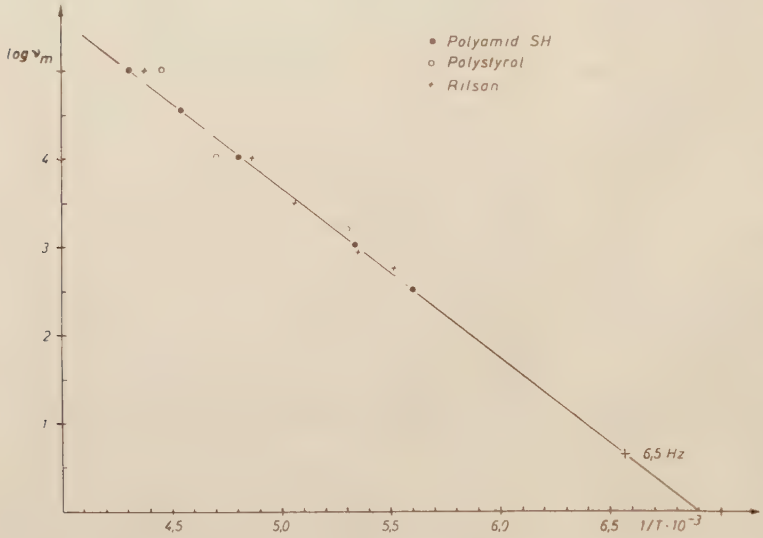


Abb. 33. $\log \nu_m = f(1/T)$ für Polyamid SH, Rilsan und Polystyrol

haben. Das Maximum der mechanischen Schwingungsdämpfung für das Polyamid SH liegt nach diesen Autoren für 6,5 Hz bei — 130° C. Wir fanden, auf 6,5 Hz extrapoliert (Abb. 33), daß das Maximum des dielektrischen Verlustwinkels für diese Frequenz bei — 123° C liegen würde. Berücksichtigt man, daß bei gleichen Frequenzen das Maximum des dielektrischen Verlustwinkels erfahrungsgemäß bei etwas höheren Temperaturen liegen soll als das mechanische Maximum (s. S. 19), so ist die Übereinstimmung ausgezeichnet.

4.12. Verstreckungsmaximum des Polyamids SH

Für das beim Polyamid SH neu auftretende Nebenmaximum läßt sich aus der Auftragung $\log \nu_m = f(1/T)$, die ebenfalls eine Gerade liefert (Abb. 34), eine Aktivierungsenergie $\Delta E^* = 14{,}5$ kcal/Mol errechnen. Die Extrapolation zu niedrigen Frequenzen zeigt, daß dieses Dispersionsgebiet mit einem von Schmieder und Wolf (19) bei mechanischen Messungen gefundenen anderen Maximum identisch ist. Dieses mechanische Maximum liegt für 5,5 Hz bei — 60° C. Die Lage des entsprechenden dielektrischen Verlustwinkelmaximums errechnet sich für die gleiche Frequenz zu — 50° C, d. h. 10° C höher, wiederum wie zu erwarten.

In den Messungen von Schmieder und Wolf tritt dieses zweite Maximum stets auf.

Es gab Anlaß zur Aufstellung verschiedener Hypothesen über die Ursachen zu seiner Entstehung [z. B. Begriff „verspannt amorph" (19)]. Auch diese Erklärungsversuche wie alle anderen Versuche einer Zuordnung der Tieftemperaturmaxima zu bestimmten molekularen Umlagerungsmechanismen spielen für die hier gezogenen Folgerungen keine Rolle.

Die in Abb. 23 und 26 dargestellten Messungen erfolgten an einer Probe, die im Trockenschrank völlig aufgeschmolzen wurde. Es ist nicht die geringste Andeutung des zweiten Nebenmaximums zu erkennen. Werden jedoch verstreckte Proben kurz unterhalb des Schmelzpunktes getempert, so ergeben sich die in Abb. 35 dargestellten Kurven.

Hier ist das Maximum bei der getemperten Probe schwach angedeutet (Punkt ×). Auch die Kurve des aufgeschmolzenen und dann getemperten Rilsan (Abb. 32) zeigt bei gutwilliger Betrachtung kleine Abweichungen vom glatten Verlauf. So wird die Tatsache, daß bei mechanischen Messungen das Maximum stets auftritt, verständlich: Die für diese Messungen benötigten Proben dürften nie völlig desorientiert gewesen sein.

4.13. Tieftemperaturmaximum des Terylens

Für das Terylen errechneten wir eine experimentelle Aktivierungsenergie von 13 kcal/Mol für das Tieftemperaturmaximum, die mit dem von Reddish (12) angegebenen Wert $\Delta E^* = 12{,}4$ kcal/Mol übereinstimmt.

Wie Abb. 36 zeigt, liegen die Meßpunkte des kristallinen und des verstreckten Terylens auf der gleichen Geraden. Die Meßpunkte des amorphen Terylens dagegen bilden eine andere Gerade, die zu niedrigeren $1/T$-Werten, also

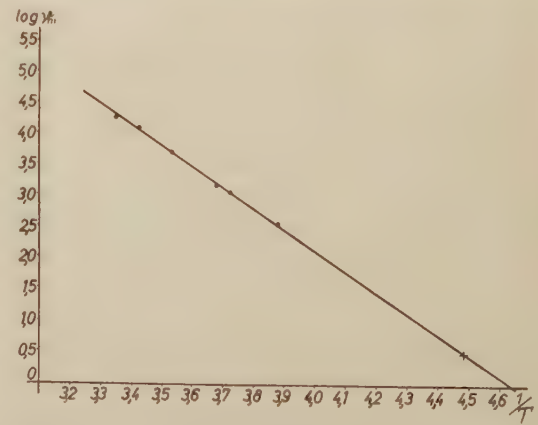


Abb. 34. $\log \nu_m = f(1/T)$; Verstreckungsmaximum Polyamid SH

zu höheren Temperaturen parallel verschoben ist (s. auch Abb. 18). Dies bedeutet, daß zwar die Aktivierungsenergie ΔE^* die gleiche ist, daß aber die Aktivierungsentropie (oder der Faktor ν_0) für das amorphe Terylen einen anderen Wert besitzt als für das kristalline und verstreckte Terylen.

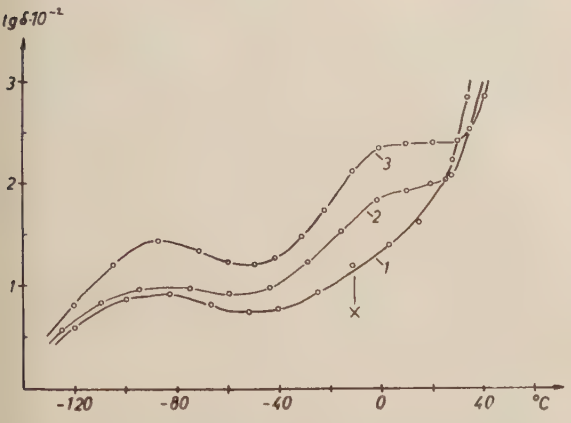


Abb. 35. tg $\delta = f(t)$ für unverstrecktes (1), verstrecktes (2) und quergerecktes (3) Polyamid SH

4.14. Nebenmaxima des Polyvinylchlorids, des Polyvinylalkohols und 2. Nebenmaximum des Polystyrols

Aus den Darstellungen der Kurven des Polyvinylchlorids (Abb. 9 und 11) und des Polyvinylalkohols (Abb. 13) geht hervor, daß sich die Temperaturlagen der Maxima durch die Verstreckung nicht ändern. Auch hier erfolgt durch die Verstreckung keine Änderung der Aktivierungsenergie. Eine exakte Berechnung der Aktivierungsenergien ist für diese beiden Substanzen nicht möglich, da ihre Nebenmaxima bei höheren Frequenzen von den Hauptmaxima überdeckt werden: Der restliche Frequenzbereich ist für eine Auswertung der Aktivierungsenergien zu klein. Nimmt man jedoch die mechanischen Messungen von Schmieder und Wolf zu Hilfe, die ja bei Frequenzen von nur einigen Hz durchgeführt wurden, und berücksichtigt, daß zwischen mechanischen und dielektrischen Maxima bei gleichen Frequenzen eine Temperaturdifferenz von 10° bestehen sollte, läßt sich für *PC* eine Gerade über einen weiten Frequenzbereich zeichnen. Daraus berechnet sich ein Wert für die experimentelle Aktivierungsenergie von $\Delta E^* \cong 50$ kcal/Mol. R. M. Fuoss (11), der dieses Maximum bis zu Frequenzen von 50 Hz herunter vermessen hat, gibt eine experimentelle Aktivierungsenergie von $\Delta E^* = 43$ kcal/Mol an. In Anbetracht unserer groben Extrapolation ist die Übereinstimmung gut.

Für den Polyvinylalkohol ist die Möglichkeit einer solchen Auswertung nicht gegeben, da Vergleichswerte anderer Autoren, auch aus mechanischen Messungen, fehlen.

Beim Polystyrol verlaufen die tg δ-Kurven im Bereich des 2. Nebenmaximums in Abhängigkeit von der Frequenz, insbesondere bei höheren Temperaturen, so flach, daß eine Feststellung der Lage der einzelnen Maxima bezüglich Frequenz und Temperatur nicht so exakt möglich ist, wie es für eine Berechnung der Aktivierungsenergie nötig wäre.

Die Diskussion der Aktivierungsgrößen ergibt also, daß sich sowohl die Aktivierungsenergien als auch die Aktivierungsentropien durch die Verstreckung nicht ändern. Lediglich im Falle des amorphen Terylens liegt eine Änderung der Aktivierungsentropie (oder allgemeiner: des vorexponentiellen Faktors)[28]) gegenüber dem kristallinen unverstreckten Material vor.

4.2. Diskussion der Verteilungsfunktionen

Wir haben bei unseren Dispersionskurven in keinem Fall einen reinen Debye-Mechanismus vorliegen, sondern stets eine um einen Schwerpunkt schwankende Verteilung von Relaxationszeiten[29]). Die Verstreckung kann aber sowohl die Lage des Schwerpunkts für jeden Mechanismus als auch die Verteilung der Relaxationszeiten um diesen Schwerpunkt ändern.

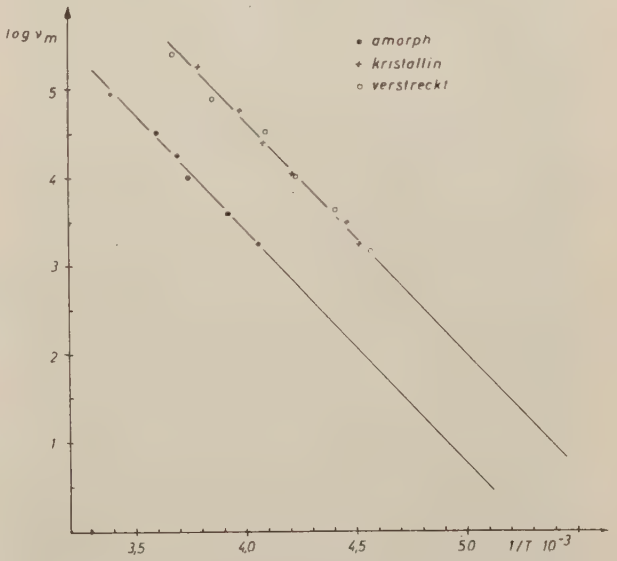


Abb. 36. $\log \nu_m = f(1/T)$ für amorphes, kristallines und verstrecktes Terylen

[28]) Vergl. Anm. [25]) S. 19.

[29]) Die im vorhergehenden Abschnitt angestellten Betrachtungen und Berechnungen der Aktivierungsgrößen beziehen sich also jeweils auf diesen Schwerpunkt (Kritik hierzu siehe (6).

Die Lage der Verlustwinkelmaxima bezüglich der Temperatur bleibt für den Fall der Nebenmaxima bei allen untersuchten Substanzen erhalten, d. h. der Schwerpunkt der Relaxationszeit-Verteilung ändert sich durch die Verstreckung nicht. Aber auch die Verteilung der Relaxationszeiten um den Schwerpunkt, d. h. die Form der Dispersionskurven, scheint keine merkbare Änderung zu erfahren.

Bei dem begrenzten Frequenzintervall hat es keinen Sinn, die Änderungen des Spektrums für unverstrecktes und verstrecktes Material über die allgemeinen Verteilungsfunktionen quantitativ auszuwerten.

4.3. Diskussion der Veränderungen der Dispersionskurven durch die Verstreckung

4.31. Änderungen der Höhen der Nebenmaxima

In der Literatur hat sich zur Deutung der Nebenmaxima eine Art „Spektralanalyse der anomalen Dispersion" ausgebildet: Auf Grund von chemischen Variationen der Struktur der Hochpolymeren kann man schon heute einzelne Maxima mit einer gewissen Sicherheit speziellen Mechanismen zuordnen (11) (12) (23) (29).

In einem hochpolymeren Dielektrikum gibt es verschiedene Möglichkeiten: Einmal können sich Partialdipole, die fest mit der Kette verbunden sind, unter Verdrehung von ganzen Kettenstücken (Segmenten) einstellen. Dies ist im Hauptdispersionsgebiet der Fall.

Bei Temperaturen unterhalb des Erweichungsintervalles, also im eingefrorenen Zustand, liegt die Kette selbst fest. Hier kann es nur Prozesse geben, bei denen kleinere Bereiche sich orientieren. In einzelnen Fällen kann sogar ein einzelnes Atom zwischen möglichen Lagen springen, z. B. das H-Atom bei OH- oder NH-Dipolen (Protonensprungmechanismus). In anderen Fällen sind es offenbar kleine Gruppen, z. B. CCl-Gruppen mit einer kleinen Nachbarumgebung.

Zur Debatte steht aber nun nicht die Deutung der Nebenmaxima im einzelnen und die Zuordnung zu speziellen, durch die chemische Konstitution bedingten Mechanismen. Diese wird man vielmehr als gegeben annehmen, auch wenn sie im Einzelfall noch nicht einwandfrei geklärt anzusehen sind. Zur Diskussion stehen vielmehr die Veränderungen der Nebenmaxima durch die Verstreckung.

Wir haben gesehen, daß sich die Aktivierungsgrößen der Mechanismen und die Verteilungsfunktionen der Relaxationszeiten durch die Verstreckung nicht in merkbarer Weise ändern. Es ändern sich jedoch in allen Fällen die Höhen der Verlustwinkelmaxima: die bereits vorhandenen Nebenmaxima werden durch einseitiges Verstrecken erniedrigt, durch Querrecken erhöht. Ferner treten gegebenenfalls neue Maxima auf.

Diese Veränderungen der Maxima treten ganz allgemein auf und sind unabhängig von der speziellen chemischen Konstitution des Hochpolymeren, wie die Zusammenstellung der Formeln für die monomeren Bausteine der betrachteten Substanzen erkennen läßt (s. S. 18). Es muß also eine gemeinsame physikalische Ursache für diese Veränderung der Maximahöhen zugrunde liegen.

Dies ist auch der Grund, daß jede spezifizierte Vorstellung für die folgenden Deutungsversuche unterbleiben muß. Lediglich die Tatsache, daß die Maxima durch Umklappen polarer Konfigurationen verursacht werden, darf Verwendung finden. Wenn ein Orientierungsmechanismus polarer Gruppen die Dispersionsstufe verursacht, so ist (s. Gl. [2]) der Maximalwert von tg δ proportional $\Delta\varepsilon$ und damit prop. $n\mu^2$; denn alle Theorien, die die makroskopischen Größen ε und Dichte ϱ (prop. n, der Anzahl der polaren einstellfähigen Gruppierungen zum betrachteten Mechanismus pro Volumeneinheit) mit dem molekularen Wert des Dipolmomentes μ_0 der betreffenden Gruppen in Verbindung bringen, enthalten diese Proportionalität[29a]).

In dem Proportionalitätsfaktor jedoch sind je nach der Formulierung des inneren Feldes noch verschiedene weitere Parameter enthalten.

Während die klassische Formel von P. Debye unter Verwendung des Clausius-Mosotti-Feldes

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_0 - \varepsilon_\infty = \frac{(\varepsilon_0 + 2)(\varepsilon_\infty + 2)}{3} \cdot \frac{4\pi n \mu_0^2}{3kT} \qquad [5]$$

lautet, leitete Kirkwood (25) die folgende Gleichung ab:

$$\Delta\varepsilon = \frac{3\varepsilon_0}{2\varepsilon_0 + \varepsilon_\infty} \cdot \frac{4\pi n \mu_0^2}{3kT} \left(\frac{\varepsilon_\infty + 2}{3}\right)^2 (1 + z\,\overline{\cos\gamma}). \qquad [6]$$

In dieser bedeuten:

z die mittlere Zahl der nächsten Nachbarn (mittlere Koordinationszahl), μ_0 das Dipolmoment der Gruppe im Vakuum (bzw. in unpolarisierbarer Umgebung), γ den Winkel zwischen zwei benachbarten Dipolen, so daß $\overline{\cos\gamma}$ den Mittelwert des Richtungscosinus von γ über die z benachbarten Dipole zum Zentraldipol darstellt.

Dabei ist es gleichgültig, ob die gegenseitige Orientierung der Dipolpaare nur durch die Wechselwirkung ihrer Felder oder durch irgendwelche andere molekulare Wechselwirkungskräfte, z. B. Dispersionskräfte, geregelt wird. Sie kann auch durch Ursachen, wie sie z. B. die Verformung des Materials bedingt, verändert und beeinflußt sein.

Man sieht also, daß die Kirkwoodsche Formulierung [6] gerade die für unseren Zweck geeignete darstellt.

[29a]) Die gilt für kleine Dispersionsstufen, für $\Delta\varepsilon \ll \varepsilon_\infty$ oder ε_0 (siehe Anm. 7, Seite 8). Es gilt also insbesondere für die hier interessierenden Nebenmaxima.

Die Debyesche Formulierung verlangt volle gegenseitige Entkopplung der Dipole, gilt also streng nur für das verdünnte Dipolgas. Die Onsagersche Formel (26) enthält die statistische Dipol-Dipolkopplung, die Kirkwoodsche jede Kopplung. Nur sind genaue Aussagen für z und $\overline{\cos\gamma}$ meist schwierig. Im übrigen läßt sich zeigen, daß Gl. [6] offensichtlich auch für Hochpolymere im kondensierten Zustand eine Beschreibung der Experimente gestattet, z. B. (6).

Es wäre noch der Einwand denkbar, daß die Theorie nur außerhalb des Dispersionsgebietes anwendbar ist. Dies ist tatsächlich hinsichtlich des genauen Verlaufes von $\operatorname{tg}\delta$ als Funktion von ω und T der Fall, also hinsichtlich Berechnung der Rel.-Zeit τ, nicht jedoch hinsichtlich der Stufenhöhe $\Delta\varepsilon$, was auch aus der Gleichung

$$\Delta\varepsilon = \frac{2}{\pi}\sqrt{\varepsilon_0\varepsilon_\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}\operatorname{tg}\delta(\omega)\,d\ln\omega \qquad [7]$$

hervorgeht.

Im Falle eines Einzelmechanismus ist die Höhe des Verlustwinkelmaximums gegeben durch (6) (10):

$$\operatorname{tg}\delta_{\max} = (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)\frac{1}{2\sqrt{\varepsilon_0\varepsilon_\infty}}. \qquad [8]$$

Für kleine Stufenhöhen der DK, was ja für die Nebenmaxima immer der Fall ist, darf man $\frac{3\varepsilon_0}{2\varepsilon_0+\varepsilon_\infty} \approx$ const und $\sqrt{\varepsilon_0\varepsilon_\infty} \approx$ const im Vergleich zu $\Delta\varepsilon = (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)$ setzen. Unter diesen Voraussetzungen ergeben Gl. [8] und Gl. [6]:

$$\operatorname{tg}\delta_{\max} \approx \text{const}\; n\cdot\mu_0^2\,(1 + z\,\overline{\cos\gamma}). \qquad [9]$$

Um $\operatorname{tg}\delta_{\max}$ zu ändern, bestehen also vier Möglichkeiten:

1. Änderung des Dipolmomentes μ_0;
2. Änderung der Anzahl n der Dipole pro ccm;
3. Änderung der Koordinationszahl z;
4. Änderung der gegenseitigen Orientierung der Dipole $\overline{\cos\gamma}$.

1. Eine Änderung der Dipolmomente μ_0 (im Vakuum) durch die Verstreckung können wir als unmöglich ausschalten.

2. n als Zahl der vorhandenen Dipole pro ccm ändert sich ebenfalls nur unwesentlich mit der Verstreckung[30]).

3. Auch z kann im wesentlichen als konstant betrachtet werden.

4. $\overline{\cos\gamma} > 0$ erhöht das Maximum, $\overline{\cos\gamma} < 0$ erniedrigt das Maximum. $\overline{\cos\gamma} > 0$ ($\overline{\cos\gamma} < 0$) bedeutet, daß die betrachteten Dipole im Mittel einen Winkel $< 90°$ ($> 90°$) bilden. Im Extremfall bedeutet dies Parallel- bzw. Antiparallelstellung der Dipole.

Punkt 4 – evt. mit Hinzunahme von Punkt 3 – läßt sich anschaulich folgendermaßen interpretieren:

Antiparallel stehende Dipole kompensieren einander und fallen quasi bei der Orientierung aus.

Diese Aussage für $\overline{\cos\gamma}$ ist also äquivalent einer Verminderung der Zahl der orientierbaren Dipole. Die Formulierung mit $\overline{\cos\gamma}$ verlangt aber nicht Absättigung zur starren unpolaren Zweiergruppe, sondern sie umfaßt allgemein mehr oder weniger starre Kopplungen. Jede Verstärkung der Kopplung reduziert die DK, eine Lockerung erhöht sie, wobei es auf die am stärksten wechselwirkenden, d. h. auf die nächstbenachbarten Dipole besonders ausschlaggebend ankommt[31]).

Somit ließe sich die Variation der Höhen der Maxima bei Verstreckung und Redrawing verstehen, wenn man eine Vorstellung darüber angeben könnte, wie sich bei einseitiger Verstreckung eine bevorzugte Absättigung von Dipolgruppen, bei Redrawing eine gegenüber dem nichtorientierten Zustand merkbare Auflockerung dieser Absättigung ergibt (und zwar in den amorphen Bereichen).

Bei sämtlichen hier untersuchten Substanzen besitzen die für die Tieftemperatur-Mechanismen in Frage kommenden Atomgruppen mindestens eine starke Komponente senkrecht zur Kettenrichtung.

Bei einer Parallelisierung der Ketten, wie sie beim einfachen Verstrecken eintritt, wäre es durchaus verständlich, daß diese polaren Gruppen bessere Möglichkeiten zur bevorzugten Antiparallelstellung und damit zur Absättigung ihrer Momente finden, als es im unverstreckten Zustand bei statistischer Lagerung der Fall ist.

Weiß man doch, daß Hochpolymere bei starker Verstreckung in allgemeinen kristallisieren und daß dies mit gegenseitiger Absättigung der molekularen Kraftfelder, mit einem Einschnappen in Gitterordnung, verbunden ist. Selbst das amorphe Polyvinylchlorid zeigt bei sehr starker Orientierung im Röntgen-Diagramm deutlich Faserstruktur.

In die Richtung einer besseren Absättigung der molekularen Kraftfelder bei Verstreckung weist übrigens auch die bei Verstreckung stets beobachtbare Zunahme der Dichte[32]).

Diese Dichtezunahme bedingt natürlich auch unmittelbar über die Änderung der Zahl n von polaren

[30]) Bei der Verstreckung tritt eine Dichteänderung von 1 bis $3‰$ ein. Die Änderungen der Nebenmaxima liegen aber zwei Zehnerpotenzen höher, abgesehen vom anderen Vorzeichen (s. u.).

[31]) Dabei kann die gegenseitige Orientierung der Dipole nicht nur durch die Dipolwechselwirkung selbst, sondern auch durch andere zwischenmolekulare Kräfte, insbesondere Dispersionskräfte verursacht sein, ganz ähnlich wie für den Ferromagnetismus (und auch für den Antiferromagnetismus), bei dem nicht die magnetische Wechselwirkung der magnetischen Momente der Elektronen, sondern der mit dem Pauli-Prinzip zusammenhängende quantenmechanische Austauscheffekt maßgebend ist (Heisenberg).

[32]) Bei Kristallisation ist die Dichtezunahme so ausgeprägt, daß sie teilweise sogar zur quantitativen Ermittlung des kristallinen Anteils angewendet wird.

Gruppen pro ccm eine DK-Änderung. Aber sie ist zu gering, meist nur einige Promille und würde gerade eine Erhöhung des tg δ-Maximums verursachen, während eine viel merkbarere Erniedrigung erklärt werden muß (vgl. Anm. [30]), S. 23). Die Annahme über Punkt 2, die Anzahl n in erster Näherung als konstant anzusehen, besteht somit zu recht.

Es ist also sozusagen die Veränderung des Assoziationszustandes der polaren Gruppen, und zwar die Verstärkung der Assoziation bei Verstreckung, die ausschlaggebend die Änderung des dielektrischen Dämpfungsmaximums bedingt.

Schwerer zu verstehen scheint auf dieser Grundlage die Erhöhung von tg δ_{max} gegenüber dem Unverstreckten beim Redrawing.

Ordnet man dem entspannten Ausgangszustand eine völlige Entkopplung der Dipolrichtungen zu ($\overline{\cos\gamma} = 0$), so wäre die Erhöhung beim Redrawing nur dadurch zu verstehen, daß die Querreckung teilweise die Dipole parallel stellt, jedenfalls im Mittel eine Parallelisierung erzeugt.

Jedoch muß man annehmen, daß im Ausgangszustand, in dem sich die Dipole bzw. die polaren Gruppen gemäß ihrer Wechselwirkung im Gleichgewicht mit der thermischen Bewegung einstellen konnten und in dieser Lage eingefroren sind, schon ein gewisser Wert $(\overline{\cos\gamma})_0$ existiert. Das haben ja gerade die Experimente von O. Broens (6) gezeigt. Bei Reckung wurde diese Einstellung in Richtung auf bessere Absättigung verbessert [$\overline{\cos\gamma} < (\overline{\cos\gamma})_0$ für entspannten Zustand], die Struktur wurde dichter. Und für das Querrecken würde folgen, daß sich die Struktur auflockert [$\overline{\cos\gamma} > (\overline{\cos\gamma})_0$ für den entspannten Zustand]. Dies würde zur Erklärung genügen.

Es existieren für das Redrawing keine Dichtemessungen, die dies untermauern könnten. Man weiß aber, daß sich durch Redrawing eine Kreuzstruktur[33]) ausbildet (27), die ohne eine Auflockerung schwer denkbar ist, wenigstens ohne Auflockerung der amorphen Bereiche.

Eine quantitative Formulierung ist natürlich auf dieser Grundlage noch nicht durchführbar. Vielleicht aber gibt dieses Bild Anlaß zu weiteren Versuchen, die zu genaueren und neuen Vorstellungen über die energetische Verkopplung zwischen den Ketten in linearpolymeren Substanzen führen.

[33]) Die Ausbildung von Kreuzstrukturen läßt sich modellmäßig an Verformungen von Wattebauschen zeigen (unveröffentlichte Untersuchungen von K. Jaeckel und H. W. Dietzel). H. U. Lenné (27) hat eine Kreuzstruktur für die Richtungen der Kristallite bei wiederholtem Querrecken an Polycaprolactam röntgenographisch nachgewiesen.

Alle diese Überlegungen zu der Änderung der Maximahöhen durch die Verstreckung gelten nur für den Fall, daß durch die Verstrekkung keine wesentliche Kristallisation eintritt, bzw. daß der bereits vorhandene Kristallisationsgrad durch die Verstreckung nicht geändert wird. Dies ist bei unseren Substanzen, sowohl bei den amorphen, als auch bei den Polyamiden, im wesentlichen der Fall [s. in (28)].

Eine Ausnahme bildet das Terylen, das durch die Verstreckung sehr erheblich zu kristallisieren vermag.

Tritt durch die Verstreckung Kristallisation ein, so wird das Verlustwinkelmaximum auf jeden Fall erniedrigt, da die neu in die Kristallite eingebauten Dipole zur Teilnahme an dielektrischen Mechanismen in dem untersuchten Frequenzengebiet ausfallen (Änderung von n).

Eine Betrachtung der Abb. 19 zeigt für das Terylen tatsächlich eine starke Abhängigkeit der Maximahöhe von der Verstreckungstemperatur: Die Maxima werden mit höherer Verstreckungstemperatur stärker erniedrigt als Folge einer stärkeren Kristallinitätszunahme. Röntgenographische Untersuchungen dieser Proben bestätigen das Anwachsen der Kristallinität mit der Verstreckungstemperatur[34]).

4.32. Neu auftretende Maxima

Wesentlich größere Schwierigkeiten treten für die Deutung der neuerscheinenden Maxima auf.

Es sei zunächst noch eine experimentelle Ergänzung über das Entstehen des Verstrekkungsmaximums beim Rilsan gebracht.

Eine Rilsanfolie wurde um nur etwa 100% verstreckt, während der maximale Verstrekkungsgrad 400–500% beträgt.

Die Folie war extrem dünn (8/1000 mm) und verstreckte sich homogen. Daher war die Möglichkeit gegeben, sie nicht voll auszuverstrecken. Bei der heterogenen Kaltverstreckung hat man ja völlig unverstrecktes und maximal ausverstrecktes Material in zwei räumlich getrennten Bereichen vorliegen, so daß Zwischenzustände nicht zu realisieren sind.

Eine Messung, die nach eintägiger Lagerung (zur Trocknung) durchgeführt wurde, zeigte, daß das bei den ausverstreckten Polyamiden auftretende zweite Maximum nicht (Abb. 37) vorhanden ist.

Dann wurde die Probe bei Zimmertemperatur gelagert und in Abhängigkeit von der

[34]) Wir danken Herrn cand. phys. H. Arnold, der diese Untersuchungen im Kristallographischen Institut der Universität Marburg (Direktor Prof. Dr. Hermann), durchführte.

Lagerzeit gemessen. Abb. 37 zeigt nun weiter das Entstehen eines zweiten Maximums während der Lagerzeit. Jedoch läßt sich durch Lagern bei Zimmertemperatur kein so ausgeprägtes Maximum erzielen wie bei den völlig ausverstreckten Proben. Dies würde jedenfalls erst nach Wochen oder Monaten der Fall sein. Durch 24stündige Nachtemperung bei + 100°C, d. h. oberhalb der Erweichungstemperatur für die amorphen Bereiche, aber unterhalb der Schmelztemperatur der Kristallite, erhält man jedoch rasch einen praktisch gleichen Kurvenverlauf wie bei den völlig verstreckten, jedoch ungetemperten Polyamiden.

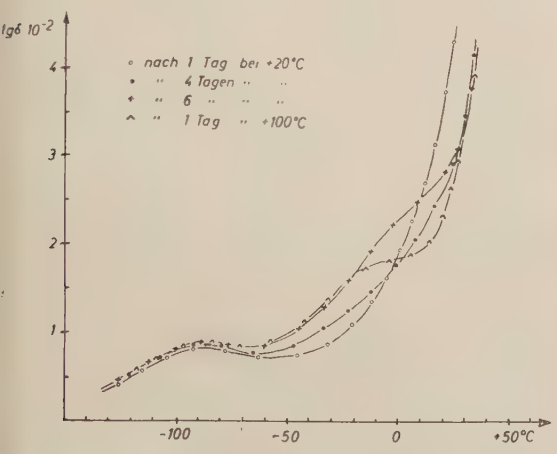


Abb. 37. Änderung der Dispersionskurven von nicht ausverstrecktem Rilsan mit der Lagerungs- bzw. Temperzeit

Eine Erklärung scheint uns die folgende: Durch die relativ niedrige Verstreckung wird schon eine gewisse Orientierung erreicht. Vor allem werden sich die Kristallite schon weitgehend geordnet haben; denn diese orientieren sich bei Verstreckung immer zuerst (28). Die Ordnung in den amorphen Bereichen jedoch wird noch sehr unvollkommen sein: Das Verstreckungsmaximum tritt noch nicht auf. Im Laufe der Zeit aber werden die durch die Orientierung der Kristallite „verspannten" amorphen Kettenteile sich infolge der thermischen Bewegung nachstellen. Diesen Prozeß kann man durch Tempern oberhalb des Erweichungsintervalles der amorphen Bereiche wesentlich beschleunigen; denn hier haben die amorphen Kettenteile die zu einer Nachstellung erforderliche Beweglichkeit erhalten.

Auf gleicher Linie liegen Resultate bei Untersuchungen der Doppelbrechung von W. Brenschede (17, 28).

Brenschede verstreckte Polyurethanfäden auf verschiedene Verstreckungsgrade und maß jeweils die Doppelbrechung. Dann temperte er die Proben bei verschiedenen Temperaturen und bestimmte die Doppelbrechung in Abhängigkeit von der Temperzeit. Dabei zeigte es sich, daß die Doppelbrechung von nicht ausverstreckten Materialien durch Tempern wesentlich erhöht werden kann und schließlich nach mehr oder weniger langer Zeit (je nach der Temperatur) gegen einen Grenzwert geht, der der Doppelbrechung des ausverstreckten, jedoch ungetemperten Materials entspricht.

Man sieht also, daß das zweite Nebenmaximum (Verstreckungsmaximum) der Polyamide bei den Proben erst mit der Einstellung eines zur Verformung zugehörigen Gleichgewichts der Orientierung in Erscheinung tritt (Punkt A).

Das beim Polyamid auftretende neue Maximum ist von derselben Größenordnung wie die schon vorhandenen Maxima. Da dieses Maximum im unverstreckten Zustand nicht vorhanden ist, muß seine Ursache auf der relativen Anordnung der Ketten, hervorgerufen durch die Verstreckung, beruhen. Da es durch Querrecken, das ja die rein axiale Ordnung zugunsten einer komplizierteren wieder abbaut, weiter zunimmt, kann nicht einfach die Parallelisierung der Ketten das maßgebende sein. Vielmehr muß ein Anordnungseffekt eine Rolle spielen, der beim Querverstrecken nicht nur bestehen bleibt, sondern sogar noch wirksamer wird (Punkt B). Zum Beispiel könnte es sich um eine Einordnung in eine Ebene handeln. Doch gibt es noch andere Möglichkeiten.

Ferner muß dieses Maximum Platzwechseln entsprechen, bei denen die einzelnen Umlagerungen eine thermische Auflockerung eines größeren Gebietes bzw. einer größeren Gruppierung von Atomen oder Dipolen erfordert, als die bei tieferer Temperatur gelegenen Maxima sie verlangen; denn seine Auftautemperatur liegt wesentlich höher (Punkt C).

Für die Entwicklung eines Bildes wäre es wertvoll, das Verhalten in einem elektrischen Feld zu untersuchen, dessen Feldrichtung parallel zur Folienebene liegt (die bisherigen Messungen wurden ja stets mit einer Feldrichtung senkrecht zur Folienebene durchgeführt). Leider stößt eine solche Untersuchung auf im Augenblick noch nicht zu überwindende Schwierigkeiten.

Für solche Untersuchungen würde man zweckmäßig keine Folien, sondern Borsten verwenden, die man senkrecht zur Verstreckungsrichtung schneidet. Nun ist schon die Verstreckung von Borsten mit 5 mm Durchmesser schwierig. Durch die Verstreckung sinkt der Durchmesser auf etwa 1,5 mm. Um Proben mit einer Kapazität von z. B. einigen pF zu erhalten, wie sie für dielektrische Messungen benötigt werden, wären wegen der kleinen Fläche Schnitte von einigen μ Dicke erforderlich. Solche Schnitte sind mit den üblichen Mikrotomen am Polyamid nicht möglich, zumal garantiert werden muß, daß durch den Schnitt die Orientierung der Makromoleküle in keiner Weise geändert wird.

Die Erklärung dieser neu auftretenden Maxima erweist sich demnach als schwierig, so-

fern man sich nicht damit begnügen will, allgemein zu formulieren: Beim Übergang von völlig statistischer zu teilweise geordneter Lage kommen offensichtlich neue Gruppierungen mit Partialdipolen längs und zwischen den Ketten zustande, die bei ihrer Auftautemperatur einen Orientierungsbeitrag hervorrufen. Wegen der höheren Erweichungstemperatur kann es sich nur um Gruppierungen handeln, die zwar größer als die sind, die das Tieftemperaturmaximum verursachen, aber noch nicht so große wie beim Hauptmaximum.

Dabei muß man sich darüber klar sein, daß die Deutung gerade dieses Mechanismus das Verständnis dafür liefert, warum eine Verstreckung zu einer Verbesserung der mechanischen Eigenschaften eines Materials führt[35]).

4.33. Änderungen der Hauptmaxima

Zur Diskussion stehen nun noch die an den Hauptmaxima beobachteten Änderungen: Die Hauptmaxima des Polyamids SH und des Terylens werden durch die Verstreckung und die nachfolgende Temperung erniedrigt und zu höheren Temperaturen verschoben.

Tempert man Proben eines partiell kristallinen Hochpolymeren oberhalb des Erweichungsintervalles der amorphen Bereiche, wie wir es für die Messung der Hauptmaxima zur Verhinderung von Zeiteffekten während der Messung durchführen mußten, so wird zunächst einmal die Möglichkeit einer Nachkristallisation infolge der Beweglichkeit der amorphen Kettenteile gegeben sein. Die dadurch zusätzlich in die Kristallite eingebauten Kettenteile fallen zur Erzeugung des Hauptmaximums aus. Im verstreckten Zustand nun sind die amorphen Kettenteile vororientiert, so daß hier gegebenenfalls eine bessere Kristallisation durch Temperung als beim unverstreckten Material erfolgen kann. Dies erklärt eine Erniedrigung des Hauptmaximums des verstreckten Materials gegenüber dem unverstreckten.

Nun verbleiben aber stets auch nach der Temperung wegen der Überkreuzung und Verschlingung der Makromoleküle amorphe Bereiche, deren Kettenstücke sich bei Temperung oberhalb des Erweichungsintervalles in die energetisch günstigsten Lagen, aber nicht in eine kristalline Ordnung einstellen können. Diese verbleibenden amorphen Kettenteile sind im verstreckten Material bei der Erweichungstemperatur für Drillschwingungen weniger beweglich als im unverstreckten, da die Kettenteile der amorphen Bereiche beidseitig in Kristallite eingeklemmt und die Kristallite im verstreckten Zustand orientiert sind. Die amorphen Kettenteile werden also erst bei höheren Temperaturen auftauen als die des unverstreckten Materials: Das Hauptmaximum wird im verstreckten Zustand zu höheren Temperaturen verschoben.

Bei den typisch amorphen Materialien kann man, wie oben schon ausgeführt, nur den Anstieg zum Hauptmaximum erfassen. Da man also bei diesen Substanzen im verstreckten Zustand nicht bis zum Hauptmaximum messen kann, können wir die Gesamtänderung der Hauptmaxima bei amorphen Substanzen nicht erfassen. Jedoch beginnt der Anstieg zum Hauptmaximum, z. B. beim Polyvinylchlorid (Abb. 8), im verstreckten Zustand bei tieferen Temperaturen als bei der unverstreckten Substanz. Bei anderen amorphen Hochpolymeren (Polyvinylchlorid, nachchloriert [Abb. 10], Polyvinylalkohol [Abb. 13] und Polystyrol [Abb. 14]) beginnt der Anstieg zum Hauptmaximum zwar bei den verstreckten Materialien später als bei den unverstreckten, jedoch geht die Kurve der verstreckten Materialien steiler hoch und überschneidet die der unverstreckten Substanzen. Das Hauptmaximum wird also vermutlich – wenn man es erfassen könnte – im verstreckten Zustand bei tieferen Temperaturen liegen als im unverstreckten Zustand. In diesem Falle scheint sich auszuwirken, daß bei den verstreckten Proben die eingefrorene kautschukelastische Spannung die Erweichungstemperatur des Materials erniedrigt[36]).

5. Schlußbemerkung

Wir greifen zurück auf unsere Bemerkung in der Einleitung: Mechanische Dispersionsbereiche treten dielektrisch nur dann in Erscheinung, wenn die dazugehörigen Gruppierungen polar sind. Wenn aber ein Mechanismus im dielektrischen Fall vorliegt, so muß seine Auswirkung auch mechanisch erfolgen können. Wir können also schließen, daß die

[35]) *Anmerkung bei der Korrektur:* Wenngleich gerade diese Frage den Anlaß zu den mitgeteilten Versuchen gegeben hat, so soll hier von der Aufstellung einer Theorie Abstand genommen werden. Jeder solche Versuch wird notwendigerweise stark hypothetischen Charakter besitzen, während die Ergebnisse dieser Arbeit als experimentelle Tatsachen feststehen.

Ein Versuch auf Grund der drei oben herausgestellten Punkte A, B, C soll also Thema einer besonderen Veröffentlichung sein.

[36]) Diese Vermutung konnte inzwischen durch Untersuchungen an Kautschuk, ungespannt und gespannt, bestätigt werden. Veröff. demnächst.

im dielektrischen Fall nachgewiesenen Veränderungen des Relaxationsspektrums durch die Verstreckung auch im mechanischen Spektrum wirksam sein müssen. Insbesondere müssen neu auftretende Dispersionsstellen sich auch im mechanischen Spektrum bemerkbar machen.

Wenn also ein Material durch die Verstrekkung neue Bewegungsmöglichkeiten mit einer Einfriertemperatur, die unterhalb der Temperatur liegt, bei der wir seine mechanischen Eigenschaften betrachten, erhalten hat, und wenn wir dieses Material nun mechanisch beanspruchen, so bedeutet dies, daß das Material damit zusätzliche Möglichkeiten zum Abbau innerer Spannungen besitzt. Das heißt aber nichts anderes, als daß es flexibler geworden ist; denn die Sprödigkeit rührt daher, daß Spannungszustände nicht rechtzeitig vor Eintreten des Bruches abgebaut werden können. Von dieser Vergütung der Hochpolymeren durch die Verstreckung aber macht man seit langem in weitem Umfange Gebrauch; denn das Biegsamerwerden durch die Verstreckung ist eine allgemeine Eigenschaft aller Hochpolymeren.

Die hier mitgeteilten Ergebnisse dürften einen wesentlichen Ansatzpunkt zur Entwicklung einer molekular-physikalischen Theorie dieser Tatsache geben, selbst dann, wenn das vorliegende Material sich für die quantitative Fassung eines molekularen Bildes als noch nicht ausreichend erweisen sollte.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft wie dem Verband der Deutschen Chemischen Industrie (Fonds Chemie) sei an dieser Stelle für die Gewährung von Mitteln verbindlichst gedankt. Ohne diese tatkräftige Unterstützung hätten die vorliegenden Untersuchungen nicht durchgeführt werden können.

Ebenso danken wir auch hier nochmals den Firmen Farbenfabriken Bayer, Leverkusen, Badische Anilin & Sodafabriken, Ludwigshafen, Norddeutsches See-Kabelwerk, Nordenham, Fa. Kalle & Co., Wiesbaden-Biebrich und Organico, Paris, für die freundliche Überlassung des geeigneten Untersuchungsmaterials.

Zusammenfassung

1. Mit einer Wechselstrombrücke wurden im Frequenzbereich von 178 Hz bis 316 kHz bei Temperaturen zwischen — 140 und + 170°C die Verlustwinkel von folgenden hochpolymeren Substanzen gemessen:

Polyvinylchlorid;
Polyvinylalkohol;
Polystyrol;
Polyamid aus Sebacinsäure und Hexamethylendiamin;
Rilsan und
Terylen.

2. Alle untersuchten Substanzen wiesen neben dem Hauptmaximum ein oder mehrere zum Teil noch nicht bekannte Nebenmaxima bei tiefen Temperaturen auf.

3. Es wird die Beeinflussung dieser Nebenmaxima bei amorphen und partiell-kristallinen Substanzen und die Veränderung der Hauptmaxima der partiell-kristallinen Substanzen durch Verstrecken und Querrecken (redrawing) untersucht: Die Nebenmaxima aller Substanzen werden durch Verstrecken erniedrigt, durch Querrecken erhöht. In den untersuchten Fällen werden die Hauptmaxima durch die Verstreckung und die nachfolgende Temperung erniedrigt und zu höheren Temperaturen verschoben.

4. Bei den Polyamiden und beim Polystyrol aber treten im verstreckten Zustand zusätzlich neue, im unverstreckten Zustand nicht feststellbare Nebenmaxima auf.

5. Die Aktivierungsgrößen der Dispersionsmechanismen werden berechnet. Eine merkbare Änderung der Aktivierungsenergien durch die Verstreckung tritt nicht ein.

6. Ebenso erfährt die Verschmierung der Verteilungsfunktionen um die Relaxationsstelle durch die Verstreckung keine merkbare Änderung.

7. Die experimentell gefundenen Höhenänderungen der Nebenmaxima lassen sich anschaulich und mit Hilfe der Kirkwoodschen Theorie des inneren Feldes erklären.

8. Für die neuauftretenden Nebenmaxima im verstreckten und quergereckten Zustand ergeben sich gewisse allgemeinere Gesichtspunkte, die bei Entwicklung eines molekular-physikalischen Bildes wesentlich sein könnten. Die Ursachen für das Auftreten der neuen Verstreckungsmaxima müssen jedenfalls sehr allgemeiner Natur sein.

9. Die Änderungen der Hauptmaxima werden auf Grund von Kristallisations- und Orientierungseffekten bei der Verstreckung und der Temperung gedeutet.

10. Diese Untersuchungen vermögen in Weiterverfolgung quantitative Ansatzpunkte zum physikalischen Verständnis der beim Verstrecken auftretenden mechanischen Vergütung der Hochpolymeren zu schaffen.

11. Die Form der Relaxationsspektren ist als nicht nur substanzspezifisch anzusehen. Das Spektrum hängt vielmehr auch von der Vorbehandlung der Meßproben ab.

Schrifttum

1) Fischer, E. und F. H. Müller, Europäischer Fernsprechdienst, Heft 45 (1938).
2) Wallace, H. Carothers und J. W. Hill, J. Amer. Chem. Soc. **54**, 1579 (1932).
3) F. H. Müller und Chr. Schmelzer, Erg. exakt. Naturw. **25**, 359 (1951).
3a) Müller, F. H., dto. **17**, 164 (1938).
4) Müller, F. H. und K. Huff, Kolloid-Z., **145**, 157 (1956) und dto, **148**, 83 (1956).
5) Wirk, A., T. F. T. 25, 211 (1936).
6) Müller, F. H. und O. Broens, Kolloid-Z. **140**, 121 u. **141**, 20 (1955), (Diss. O. Broens, Marburg, 1954).
7) Bucher, K., T. F. T. **31**, 307 (1942).
8) Feher, K., G. Kurtze, Frequenz, **4**, 72 (1950).
9) 2. Marburger Diskussionstagung: Das Relaxationsverhalten der Materie, Kolloid-Z. **134** (1953).
10) Fröhlich, H., Theory of Dielectrics (Oxford 1949).
11) Fuoss, R. M., J. Amer. Soc. **63**, 369 (1941).
12) Reddish, W., Trans. Faraday Soc. **46**, 459 (1950).
13) Schiller, L., Diss. (Leipzig 1911).

14) Müller, F. H. und K. Jäckel, Kolloid-Z. **142**, 27 (1955).
15) Bryant, W., J. Polymer Sci. **11**, 547 (1947).
16) Schmidt, W. J., Kolloid-Z. **144**, 3 (1955).
17) Brenschede, W., Kolloid-Z. **120**, 67 (1951).
18) Baker, W. O., W. A. Yager, J. Amer. Chem. Soc. **64**, 2171 (1942).
19) Schmieder, K. und K. Wolf, Kolloid-Z. **134**, 149 (1953)
20) Frank, F. C., Trans. Faraday Soc. **32**, 1634 (1936).
21) Kauzmann, W., Rev. Mod. Physics **7**, 911 (1939).
22) Jost, W., Diffusion in Solids, Liquids, Gases (New York 1952).
23. Thurn, H., Vortrag auf der Tagung in Bad Nauheim (Mai 1956) Kunststoffe 1956. S. auch Z. angew. Physik **7**, 44 (1955).
24) Garton, C. G., Trans. Faraday Soc., **42 A**, 56 (1947).
25) Kirkwood, J. G., J. Chem. Physics **7**, 911 (1939).
26) Onsager, L., J. Amer. Soc. **58**, 1486 (1936).
27) Lenné, H. U., Kolloid-Z. **137**, 71 (1954).
28) Stuart, H. A., Die Physik der Hochpolymeren, Bd. 3 (Berlin-Göttingen-Heidelberg 1952).
29) Heyboer, J., P. Dekking u. A. Staverman, Proc. 2nd Int. Congress Rheology, Oxford (Engl.), July 1953, S. 123.

Aus der Filmfabrik Agfa Wolfen, Wolfen, Kr. Bitterfeld

Fortschritte in der Theorie des Perlongleichgewichts

Von A. Matthes

Mit 1 Abbildung und 1 Tabelle

(Eingegangen am 1. November 1956)

Wir haben während der auf das Kriegsende folgenden Erschwerung und Isolierung der Forschung über den Vorgang ε-Caprolactam → Perlon eine Arbeit (1) geliefert, worin wir eine große Menge auch heute noch gültiger Beobachtungen über diese Reaktion mitteilten, sie als eine direkte Umamidierung auffaßten und diesen Vorgang als „Polymerisation" bezeichneten. Da wir dabei leider unterließen, ausdrücklich von Stufenpolymerisation zu sprechen, sind einzelne Hilfsvorstellungen, die wir für die Herleitung einer Reaktionskinetik benutzten, vielfach mißdeutet worden.

Während man nämlich in der amerikanischen Literatur (2) die Bildungsweisen makromolekularer Stoffe unterteilt in Kettenpolymerisationen und Stufenpolymerisationen, hält man in Deutschland (2) das Wort Polymerisation seit einigen Jahren ausschließlich für den Fall einer in Form einer Reaktionskette verlaufenden Polyreaktion bereit. Dagegen steht für jede stufenweise verlaufende Polyreaktion lediglich die Bezeichnung Polykondensation zur Verfügung (obwohl der Organiker unter dieser Bezeichnung normalerweise etwas viel Spezielleres versteht).

Diese Situation ist in der oben zitierten Arbeit nicht berücksichtigt, es besteht aber für jeden Fachmann beim Studium dieser Abhandlung nicht der geringste Zweifel, daß wir unter gar keinen Umständen den in Frage stehenden Vorgang für eine Radikalkettenreaktion gehalten haben, wie behauptet worden ist (4).

Die in der Arbeit benutzte Bezeichnung Radikal hat vielmehr nur stöchiometrischen Charakter, und im übrigen weisen alle unsere Ansätze, durch die wir die aufgetretenen Beobachtungen zu deuten versuchen, auf eine Auffassung hin, die innerhalb des Rahmens der Polykondensation im weiteren Sinn unterzubringen ist. Wir zielten damals auf eine sogenannte „kondensierende Polymerisation", wie sie, was uns erst später bekannt wurde, auch P. Flory (5) vorübergehend für die Caprolactamreaktion in Betracht gezogen hat.

Wie bei der Weiterverfolgung unseres Themas (6), so stand auch schon in unserer ersten Arbeit die Frage nach der Reaktionskinetik und dem Reaktionsgleichgewicht im Vordergrund.

Hier soll nicht unerwähnt bleiben, daß bei diesen Betrachtungen anfänglich die stöchiometrische Formulierung eine sehr schwierige Frage gewesen ist. Wir hatten zwar schon früher durch die Betrachtung der Perlonhydrolyse (7) zu diesem Gegenstand beigetragen, aber auch späterhin stellt die gewählte Stöchiometrie unsere eigene Schöpfung dar, da uns lange Zeit die einschlägigen Floryschen Arbeiten nicht vorgelegen haben. Diese örtliche Situation erschwerte schon im engeren Kreis die Aufnahme der gezogenen Gedankengänge außerordentlich, da das Rechnen mit funktionellen Gruppen von einzelnen Seiten als eine vage, der notwendigen Exaktheit entbehrende Angelegenheit betrachtet wurde. Ähnliche Voreingenommenheiten waren hinsichtlich der Verwendung viskosimetrisch ermittelter Polymerisationsgrade für die erwähnten Zwecke zu überwinden. Vieles, was gegenwärtig selbstverständlich geworden ist, war es vor 10 Jahren keineswegs. Dadurch ist die schnelle Entwicklung auf dem hier behandelten Gebiet gekennzeichnet.

Wir benutzen folgendes Bezeichnungssystem:

Alle Mengen- bzw. Konzentrationsangaben sind auf ein Mol ε-Caprolactam Ausgangssubstanz bezogen und sind selbst wie-

der molar, bzw. dem analog. So bedeutet

λ den Lactamanteil im Gleichgewicht

$(1-\lambda)$ den Polymerisationsanteil im Gleichgewicht

$\frac{1-\lambda}{P} = \alpha'$, wo P den Polymerisationsgrad bedeutet, die Zahl der Ketten im Polymerisat pro Mol Lactam.

Nennt man den reziproken Polymerisationsgrad $\frac{1}{P} = \alpha$, so gilt $\alpha' = \alpha\,(1-\lambda)$.

$(1-\lambda)\,(1-\alpha)$ bedeutet die Zahl der Ketenamidbindungen im Polymerisat, die wegen der Kleinheit von α gegen Eins für viele Zwecke in $(1-\lambda)$ vereinfacht werden kann.

λ' ist die jeweilige Aminocapronsäuremenge,

a die angewendete Katalysator- bzw. Stabilisatormenge, beides in Mol pro Mol Lactam.

Handelt es sich um stabilisierte Ketten, ersetzen wir α' durch α^+, λ' durch λ^+.

Gehen die Katalysatorzusätze über kleinste Mengen hinaus, muß zur Herbeiführung des (allerdings immer noch auf Gewicht bezogenen) Konzentrationsmaßes durch $(1+a)$ dividiert werden.

Die erste Phase der Gleichgewichtsforschung am Perlon

Schon in unser eingangs erwähnten Arbeit haben wir im Hinblick auf die beobachtete Kinetik bei der sauren ε-Caprolactampolymerisation die Auffassung vertreten, daß dem eigentlichen Aufbau der Molekülketten ein *Gleichgewicht zwischen dem vorhandenen Lactam und einer instabilen Zwischensubstanz* vorgelagert ist, welche letztere „konzentrationsmäßig nicht in Erscheinung tritt", bevor es sich zu Molekülketten aufbaut. Relativ spät (8) haben wir die Möglichkeit diskutiert, daß dieses Instabile mit der ε-Aminocapronsäure gleichzusetzen sei, und durch die diesbezügliche Äußerung sollte lediglich dargetan werden, daß uns erst seit diesem Zeitpunkt die Annahme einer *Polykondensation im engeren Sinne mit der beobachteten Kinetik verträglich erschien.* Denn der *Gedanke*, daß die Aminocapronsäure als Zwischenprodukt bei der Lactampolymerisation auftritt, war von Anfang an unter allen Organikern so stark verbreitet, daß u. E. heute kein Einzelner die Priorität hierfür in Anspruch nehmen kann. Es konnte auch in einer solchen Priorität kein Verdienst erblickt werden; denn der erwähnten Gruppe waren eben die Momente unbekannt, die zunächst gegen die Annahme einer Polykondensation im engeren Sinne sprachen. Wir sind darauf in unserer letzten Publikation über den Gegenstand (9) eingegangen: Der Verlauf des Polymerisationsgrades bei steigendem Umsatz sieht so aus, als ob bei der ε-Caprolactampolymerisation die Vereinigung der Ketten untereinander nur eine ganz unbedeutende Rolle spielt, was für eine Polykondensation im engeren Sinne nicht recht verständlich erscheint. Erst der von uns erbrachte Nachweis (10) des für diesen Fall in Betracht zu ziehenden Kettengleichgewichts klärt die Sache eindeutig zu Gunsten dieser Polykondensation im engeren Sinne und legt nahe, zur Erklärung des reaktionskinetischen Befundes eine starke hydrolytische Rückwärtsreaktion, welche die tatsächlich stattfindende Vereinigung der Ketten untereinander verdeckt, in Betracht zu ziehen (5a).

Hiermit war hinsichtlich des Perlongleichgewichts folgender begründeter Erkenntnisstand erreicht: Das vorgelagerte Gleichgewicht zwischen Lactam und dem Instabilen hat die Form:

$$\underset{\lambda}{\text{Lactam}} + \underset{(a-\alpha')}{H_2O} \longleftrightarrow \underset{\lambda'}{\text{Aminocapronsäure}} \qquad \text{(I)}$$

$$\underset{\alpha'}{(-NH_2)} + \underset{\alpha'}{(-COOH)} \longleftrightarrow \underset{(1-\lambda)\,(1-\alpha)\,(a-\alpha')}{(-NH\cdot CO-)} + H_2O \qquad \text{(III)};$$

denn mit dem experimentellen Nachweis von (III) ist auch (I) nicht zu bezweifeln. Im übrigen liegt die publizistische Priorität der Formulierung bei dem englischen Autor A. G. Meggy (11) vom Oktober 1952.

Sehr viel Aufmerksamkeit haben wir ferner dem Stabilisatorgleichgewicht (8) gewidmet, das durch eine die Polykondensation der Ketten ausschließende „Konkurrenzreaktion" zustande kommt und eine weitgehende Entfernung der flüchtigen H_2O-Komponente voraussetzt:

$$\underset{1-\lambda)\,(1-\alpha)}{(-NH-)} + \underset{(a-\alpha^+-\lambda^+)}{(R\cdot CO-)} \longleftrightarrow \underset{\alpha^+}{(-NH\cdot COR)}. \qquad \text{(IV)}$$

Den Gleichgewichten kommen dann folgende rechnerische Formulierungen zu:

$$K_1 = \frac{\lambda'\,(1+a)}{(a-\alpha'-\lambda')}$$

bzw. vereinfacht

$$K_1 = \frac{(a-\alpha')}{\lambda'}, \qquad [1]$$

$$K_3 = \frac{\alpha'^2}{(1-\lambda)\,(1-\alpha)\,(a-\alpha'-\lambda')}$$

bzw. vereinfacht

$$K_3 = \frac{\alpha'^2}{(a-\alpha')}. \qquad [3]$$

$$K_4 = \frac{\alpha^+ (1 + a)}{(1 - \lambda)(1 - \alpha)(a - \alpha^+ - \lambda^+)}$$

bzw. vereinfacht [4]

$$K_4 = \frac{\alpha}{(a - \alpha^+)},$$

wobei aus letzterem, wegen $(1 - \lambda) = \text{konst.}$ im Gleichgewicht, sich ableitet: $\alpha^+ = a \cdot \text{konst}$ bzw. $\alpha = a \cdot \text{konst.}$

Die vereinfachten Formeln ergeben sich für den Fall, daß a gegenüber Eins, und damit auch α gegenüber Eins, vernachlässigt werden kann, und unter Berücksichtigung des Umstandes, daß für normale Polymerisate λ' dort, wo es mit α' vergesellschaftet auftritt, ebenfalls vernachlässigbar ist, da es nur ca. 1% von α' ausmacht. Analoges gilt für λ' und α^+.

Für die unmittelbare Nachprüfung der Gl. [1] wäre die Bestimmung des Instabilen λ' nötig, was bis vor kurze Zeit als aussichtslos betrachtet wurde. Jedoch hat sich die diesem Ansatz nachgebildete Geschwindigkeitsbeziehung

$$-\frac{d\lambda}{dt} = k\,\lambda\,(a - \alpha') \qquad k'\,\lambda'$$

in unseren Betrachtungen über den zeitlichen Verlauf der Reaktion als brauchbar erwiesen.

Für die Nachprüfung von Gl. [3] und Gl. [4] benötigt man eine Serie von Gleichgewichtspolymerisaten mit abgestufter Katalysator- bzw. Stabilisatorzugabe. An diesen Präparaten bestimmt man den Lactamanteil und den Polymerisationsgrad P. Die Kettenzahl α' wird dann wiedergegeben durch $\frac{1 - \lambda}{P}$. Falls die Katalysatormenge a bekannt ist, kennt man auch $(a - \alpha')$. Diese letztere Frage hat allerdings gewisse Haken, da man praktisch nicht ohne Gasraum arbeiten kann und deshalb die wirksame Katalysatormenge mit der Katalysatorzugabe nicht übereinstimmt. Außerdem existiert noch ein weiteres Störungsmoment, auf das wir an Hand unserer damaligen experimentellen Daten (Tab. 1) gleich eingehen wollen, da der von uns gelieferte Nachweis der Gl. [3] bestritten worden ist (4).

Nach Gl. [3] sollte zwischen dem Produkt $\alpha \cdot \alpha'$ und dem Betrag $(a - \alpha')$ bei abgestuftem a eine Proportionalität bestehen

$$\alpha \cdot \alpha' = K_3 (a - \alpha'),$$

die allerdings zu einer Linearität entartet, wenn die Größe $(a - \alpha')$ durch einen zusätzlichen Einfluß um einen konstanten Betrag verschoben wird, wozu schon eine sehr kleine Störung hinreicht. Tatsächlich muß mit einem derartigen Vorgang bei unserer Versuchsserie stark gerechnet werden infolge Bildung von „blindem Stabilisator" aus thermischer Lactamzertrümmerung (Temperatur 260°, Erhitzungsdauer 96 Std.). Aus diesem Grunde halten wir den in Abb. 1 dar-

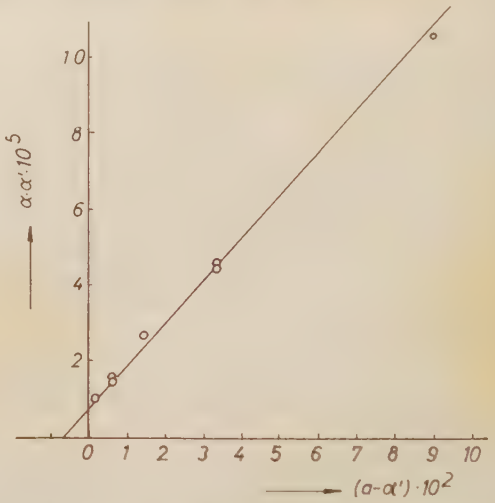


Abb. 1. Darstellung des experimentellen Kettengleichgewichtes

gestellten Befund, der eine geringfügige Abweichung von der Proportionalität zeigt, für weitaus hinreichend, um darin den Nachweis für die prinzipielle Geltung des bei der Polykondensation zu erwartenden Kettengleichgewichts zu erblicken.

Man erkennt, daß eine Korrektur der a-Beträge um + 0,007 Mol eine exakte Proportionalität zwischen $\alpha \cdot \alpha'$ und $(a - \alpha')$ herbeiführen würde. Das verwendete Lactam

Tabelle 1

a	$[\eta]$	$(1 - \lambda)$	P	α	α'	$\alpha \cdot \alpha'$	$a - \alpha'$
0,04	1,0200	0,9097	143,0	0,00699	0,00638	0,00004445	0,03362
0,02	1,2387	0,9104	181,2	552	503	2774	1497
0,01	1,6282	0,9114	252,7	396	301	1430	0639
0,005	1,8210	0,9113	292,3	342	312	1066	0185
0,10	0,7142	0,9057	92,7	0,01079	0,00977	0,00010552	0,09023
0,04	1,0034	0,9094	140,1	714	649	4633	3351
0,02	1,2558	0,9107	184,4	542	494	2678	1506
0,01	1,5302	0,9117	237,5	421	84	616	1616

war über P_2O_5 getrocknet und zeigte nach der Karl-Fischer-Methode lediglich 0,0003 Mol H_2O, war also hinreichend trocken. Im Prinzip zeigte sich dieselbe Erscheinung beim Nachweis des Stabilisatorgleichgewichts (8), sie verschwindet jedoch beim Polymerisieren im Vakuum. Vermutlich handelt es sich um ein flüchtiges Amin. Die allen Fachleuten wohlbekannte Erscheinung, daß beim Weitererhitzen von Perlonpolymerisaten deren Viskosität langsam absinkt (auch wenn, oder gerade weil die Gefäße geschlossen sind), dürfte dieselbe Ursache haben.

Der erwähnte Betrag 0,007 Mol ist nicht wörtlich zu nehmen, einmal, weil er „im Wassermaß" gemessen ist, zum andern, weil die Abszisse in Abb. 1 nur als „proportionaler Maßstab" gelten darf, da die Beträge $a - \alpha'$) gar nicht, wie schon erwähnt, die wirklich im Gleichgewicht stehenden Beträge vorstellen, als Folge, daß sich ein Teil des vorhandenen Wassers im Gasraum der abgeschmolzenen Glasröhren aufhält.

Ist nämlich $(a' - \alpha')$ die im Polymerisat wirklich vorhandene Wasserkonzentration und X die im Gasraum vorhandene Wasserkonzentration, so muß nach dem Verteilungssatz gelten

$$\frac{a' - \alpha'}{X} = K \text{ bzw. } (a' - \alpha') = K X .$$

Andererseits muß gelten, falls V der Volumenanteil des Polymerisats im Rohr ist,

$$V(a' - \alpha') + (1 - V)X = a - \alpha',$$

bzw.

$$x = \frac{(a - \alpha') - V(a' - \alpha')}{1 - V},$$

so daß

$$a' - \alpha' = \frac{K}{1 - V}[(a - \alpha') - V(a' - \alpha')],$$

oder

$$(a' - \alpha')\left[1 + \frac{KV}{1 - V}\right] = \frac{K}{1 - V}(a - \alpha'),$$

bzw.

$$(a' - \alpha') = \frac{K}{1 - V(1 - K)} \cdot (a - \alpha'),$$

woraus hervorgeht, daß die auf das Polymerisat wirksame Wassermenge $(a - \alpha')$ der vorhandenen Wassermenge $(a - \alpha')$ proportional zu betrachten ist, so daß, wenn es nur um die Frage der Proportionalität geht, $a - \alpha'$) anstelle von $(a' - \alpha')$ benutzt werden kann, obwohl $(a' - \alpha') < (a - \alpha')$.

Man erkennt aus dieser Betrachtung, daß sich unbedingt ein Teil des zugegebenen Wassers im Gasraum aufhalten muß und damit nicht in das Perlongleichgewicht eingeht. Die in diesem Zusammenhang von F. Wiloth (4) behandelte Frage der absoluten Höhe der Dampfdrucke im Gasraum hat für die Beurteilung unseres experimentellen Nachweises des Kettengleichgewichts keinerlei Bedeutung.

Die zweite Phase der Gleichgewichtsforschung am Perlon

In die zweite Phase der Gleichgewichtsforschung am Perlon teilen sich vor allem zwei Forschungsstellen, publizistisch durch die Namen P. H. Hermans und Mitarb. (12), sowie F. Wiloth (13) gekennzeichnet. Da die beiden Gruppen untereinander im vorpublizistischen Austausch gestanden haben, tritt nicht klar hervor, welcher Seite die eigentlich fruchtbare Rolle zugefallen ist. Unseres Erachtens liegen aber die wirklich wesentlichen Feststellungen ganz eindeutig auf der Seite der holländischen Autoren. Praktisch ist durch deren Ermittlungen alles übrige klar. Wir meinen damit den qualitativen chromatographischen Nachweis von ε-Aminocapronsäure im Perlonextrakt, der den Chemismus der ε-Caprolactam-Polymerisation endgültig als Polykondensation im engeren Sinne beweist, sowie die entsprechende quantitative Bestimmung dieser Aminocapronsäure mit dem Ergebnis, daß die jeweils vorhandene Konzentration im Polymerisat in eben derselben Weise vom mittleren Polymerisationsgrad abhängt, wie es die Schulz-Flory-Verteilung für das homologe Monomere fordert.

Bekanntlich ist nach dieser Verteilung die Konzentration der Ketten zu n Gliedern

$$Z_{(n)} = \alpha^2 (1 - \alpha)^{n-1}, \qquad [4]$$

wenn $\alpha = \frac{1}{P}$ der reziproke mittlere Polymerisationsgrad ist. Für die Ketten mit einem Glied folgt also

$$Z_{(1)} = \alpha^2,$$

und wenn man berücksichtigt, daß in unserem Falle das System durch den Lactamgehalt λ verdünnt wird, erkennt man, daß

$$\lambda' = \alpha^2 (1 - \lambda) = \alpha \cdot \alpha' . \qquad [4a]$$

Bei einem Polymerisationsgrad von $P = 150$, wie es ungefähr der Perlonpraxis entspricht, bedeutet dies einen Gehalt des Rohpolymerisates an Aminocapronsäure von ca. $^1/_{200}$ Prozent, woraus man erkennt, daß unsere Auffassung von dem „konzentrationsmäßig nicht in Erscheinung tretenden Instabilen" keineswegs abwegig war.

Setzt man nun die Gl. [4a] in die Gleichgewichtsbeziehung [1] ein, so kann man [1]

und [3] verbinden zu

$$\left.\begin{array}{cc} K_1 & (1+a)(1-\alpha) \\ K_3 & \lambda \end{array}\right| \quad \text{bzw.} \quad \lambda = \frac{K_3}{K_1}(1+a)(1-\alpha). \qquad [5]$$

Diese Gl. [5] muß sozusagen als das Fazit der Gleichgewichtsforschungen am Perlon betrachtet werden. Sie sagt aus, daß der Gleichgewichtslactamgehalt praktisch eine (höchstens mit der Temperatur veränderliche) Konstante ist, denn für das technisch verwendete Perlon ist a und damit auch α gegenüber Eins vernachlässigbar. Wie sich die Dinge gestalten, wenn a und α nicht mehr gegen Eins zu vernachlässigen sind, läßt sich nur unter nochmaliger Hinzuziehung der schon bekannten und im ersten Teil diskutierten Gl. [3] abschätzen, oder auch schon mit dieser allein, z. B. errechnet man aus dem eingesetzten Katalysator a den damit im Gleichgewicht stehenden Polymerisationsgrad

1. unter Einbeziehung der Gl. [5] nach der Formel

$$\alpha = -\frac{K_3}{2} + \sqrt{\frac{K_3^2}{4} + \frac{K_1 K_3}{K_1 - K_3} \cdot a},$$

2. mit Gl. [3] allein nach der Formel

$$\alpha = -\frac{K_3}{2} + \sqrt{\frac{K_3^2}{4} + \frac{K_3}{1-\lambda} a}.$$

In gewisser Hinsicht ist also das praktische Ergebnis der vom chemischen Standpunkt aus glanzvollen Untersuchung der holländischen Gruppe in Bezug auf die Erkenntnis der Gleichgewichtszustände selbst unerwartet mager, wenn auch selbstverständlich die erzielte Abrundung der wissenschaftlichen Erkenntnis höchst erfreulich bleibt.

Eine einschränkende Situation besteht hinsichtlich der Verwendung ermittelter Gleichgewichtskonstanten infolge des Umstandes, daß selbige eine Abhängigkeit von der benutzten Wassermenge a zeigen, die mit steigenden a-Beträgen beträchtliche Ausmaße annimmt. Bei der grundlegenden Änderung, die das System bei der Verdünnung mit Wasser erleidet, bietet dieser Befund keine besondere Überraschung und braucht nicht als ein Nichterfülltsein des Polykondensationsgleichgewichtes betrachtet zu werden, zumal im eigentlichen Perlonsystem (unterhalb 0,1 Mol H_2O), worauf sich auch unsere Versuche bezogen, eine praktische Konstanz der Gleichgewichtskonstanten tatsächlich erreicht wird. Man kann aber die dort ermittelten Werte z. B. nicht benutzen für den Fall der Druckhydrolyse von Perlonabfällen, muß vielmehr das fragliche Gebiet selbst ausmessen, wie besonders von F. Wiloth (14) auch durchgeführt worden ist.

Was den Anteil dieses eben erwähnten Autors an der dargelegten Entwicklung anbetrifft, so ist dort in etwas breiterer Form praktisch das zu finden, was auch von der holländischen Forschergruppe über den Gegenstand ermittelt wurde, mit Ausnahme des wichtigsten und wesentlichsten Teiles: des qualitativen und quantitativen Nachweises der ε-Aminocapronsäure im Perlonextrakt, der allein von P. H. Hermans und Mitarb. geliefert wurde. Da F. Wiloth schon frühzeitig von dem eben erwähnten Nachweis der Aminocapronsäure durch die holländische Gruppe Kenntnis besaß, darf man wohl annehmen, daß dieses Wissen eine Art Rückversicherung für die aus eigenen Experimenten nicht ebenso stark begründete Bestimmtheit seiner Auffassung gebildet hat.

Da im übrigen die Darstellungwseise dieses Autors der unsrigen am nächsten liegt, begnügen wir uns hier mit einer freien Behandlung der von ihm gebrachten Formulierung der Gleichgewichtsverhältnisse bei Einbeziehung des technisch lästigen Ring-Dimeren, und zwar unter Benutzung unserer eigenen Nomenklatur, wobei die Parallelen zwischen früher und heute hervortreten und wir uns um eine klare mathematisch befriedigende Form bemüht haben.

Bezeichnet λ_1 den Lactamanteil im Gleichgewicht,

λ_2 den Bruchteil des Ringdimeren vom Umsatz, so ist

$(1-\lambda_1)\lambda_2$ der Ringdimeren-Anteil am Ganzen und gleichzeitig die Bindungszahl des Ringdimeren, ferner

$(1-\lambda_1)(1-\lambda_2)$ der Anteil des Polymeren. Analog ist

$(1-\lambda_1)(1-\lambda_2)(1-\alpha)$ die Zahl der Kettenamidbindungen und

$(1-\lambda_1)(1-\lambda_2)\cdot\alpha = \alpha'$ die Kettenzahl, wobei wie früher

$\alpha = \frac{1}{P}$ den reziproken Polymerisationsgrad bedeutet.

Die drei Gleichgewichte und die geltenden Konzentrationen haben folgende Form, wobei neben der Konzentration der Aminocapronsäure in Analogie auch diejenige des offenen Dimeren entsprechend der Schulz-Flory-Verteilung, und zwar mit

$$\alpha^2(1-\alpha)$$

eingesetzt ist.

(Ia) Lactam + H_2O ⇄ Aminocapronsäure

$$\frac{\lambda_1}{1+a} \qquad \frac{a-\alpha'}{1+a} \rightleftarrows \frac{\alpha'(1-\lambda_1)(1-\lambda_2)}{1+a}$$

(IIa) Ringdimeres + H_2O ⇄ offenes Dimeres

$$\frac{(1-\lambda_1)\lambda_2}{1+a} \qquad \frac{a-\alpha'}{1+a} \rightleftarrows \frac{a^2(1-\alpha)(1-\lambda_1)(1-\lambda_2)}{1+a}$$

(IIIa) (—NH·CO—) + H_2O ⇄ (—NH_2) + (—COOH)

$$\frac{(1-\lambda_1)(1-\lambda_2)(1-\alpha)}{1+a} \qquad \frac{\alpha-\alpha'}{1+a} \rightleftarrows \frac{\alpha'}{1+a} \qquad \frac{\alpha'}{1+a}$$

Die Gleichgewichtsformeln lauten dementsprechend:

$$\frac{\alpha\cdot\alpha'}{a-\alpha'}\cdot\frac{1+a}{\lambda_1} = K_1 \qquad [1a]$$

$$\frac{\alpha\cdot\alpha'}{a-\alpha'}\cdot\frac{(1+a)(1-\alpha)}{(1-\lambda_1)\lambda_2} = K_2 \qquad [2a]$$

$$\frac{\alpha\cdot\alpha}{a-\alpha'}\cdot\frac{1}{1-\alpha} = K_3\,. \qquad [3a]$$

Durch ihre Kombination entsteht

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{(1-\lambda_1)\lambda_2}{\lambda_1(1-\alpha)}$$

bzw.

$$\frac{(1-\lambda_1)\lambda_2}{\lambda_1} = \frac{K_1}{K_2}(1-\alpha), \qquad [5a_1]$$

$$\frac{K_2}{K_3} = \frac{(1+a)(1-\alpha)^2}{(1-\lambda_1)\lambda_2}$$

bzw.

$$(1-\lambda_1)\lambda_2 = \frac{K_3}{K_2}(1+a)(1-\alpha)^2, \qquad [5a_2]$$

$$\frac{K_3}{K_1} = \frac{\lambda_1}{(1+a)(1-\alpha)}$$

bzw.

$$\lambda_1 = \frac{K_3}{K_1}(1+a)(1-\alpha), \qquad [5a_3]$$

dem man noch beifügen kann

$$\frac{K_1^2}{K_2\cdot K_3} = \frac{(1-\lambda_1)\lambda_2}{\lambda_1^2}(1+a),$$

bzw.

$$\frac{\lambda_1^2}{(1-\lambda_1)\lambda_2} = \frac{K_2\cdot K_3}{K_1^2}(1+a)\,. \qquad [5a_4]$$

Hieraus geht hervor, daß nicht nur der Lactamanteil λ_1, sondern auch der Ringdimerenanteil $(1-\lambda_1)\lambda_2$ einem konstanten positiven Betrag zustrebt, falls a und damit α gegen Eins sehr klein wird, beide Anteile dort also in einem festen gegenseitigen Verhältnis stehen, wie es der Erfahrung im eigentlichen Perlonsystem entspricht.

Mit merklich steigender Wassermenge steigt nicht nur der Lactamanteil, sondern auch der Ringdimerenanteil an, in erster Annäherung proportional $(1+a)$, in Wirklichkeit etwas geringer. Das Verhältnis beider verschiebt sich dabei etwas, zunächst unbedeutend, später stärker, indem das Lactam voraneilt. Die Auswertung dieser Betrachtungen wird begrenzt durch den schon erwähnten Umstand, daß die Gleichgewichtskonstanten mit steigender Wasserzugabe sich beträchtlich verändern. Da auf diese Weise die Ergebnisse der nicht unerheblichen Versuchsarbeit keine weiteren theoretischen Studien erlauben, ist es recht bedauerlich, daß die Gleichgewichte durch F. Wiloth bei 220° und nicht bei 260° gemessen wurden, in welchem Falle alle diese Zahlen ein unmittelbares Interesse für die Praxis haben würden.

Der Fall größerer Wasserzugaben (>100% vom Lactam) interessiert weniger für die Lactampolymerisation als vielmehr für die Depolymerisation, z. B. die Druckhydrolyse von Perlonabfällen. Aus den Formeln [5a] läßt sich in Verbindung mit [3a] ermitteln, daß der Ringdimerenanteil mit weiter steigenden Wasserzugaben an irgendeiner Stelle einen maximalen Wert erreicht und dann schließlich auf den Betrag Null absinkt. Es ist darauf hinzuweisen, daß diese geheimnisvoll anmutende Erscheinung sehr einfache Ursachen hat, nämlich: Der Ringdimerenanteil muß gemäß Gleichgewicht (IIa) ein Maximum dort haben, wo der mittlere Polymerisationsgrad der offenen Ketten von $P = 2$ erreicht wird, denn in diesem Punkt ist auch die Zahl der Ketten von genau 2 am größten, d. h. bei einem $\alpha = 0{,}5$. Nach den Daten der Arbeit liegt dieser Punkt bei einer Wasserzugabe von ca. 10 Mol H_2O pro Mol Lactam, also 160% vom Lactam. Es ist klar, daß durch eine noch stärker vorwärts getriebene Hydrolyse das Ringdimere wieder abnehmen muß, d. h. das Maximum ist eine ganz natürliche und selbstverständliche Angelegenheit. Interessant ist im wesentlichen der dort geltende Dimerenanteil von ungefähr dem Fünffachen des im fast wasserfreien System gültigen Betrages. Die theoretische Berechnung ist der Veränderlichkeit der Konstanten halber nicht möglich.

Da das Maximum sehr flach verläuft, kann die Kenntnis dieser Verhältnisse bei der Anwendung der Druckhydrolyse zwecks Vermeidung übermäßiger Ringdimerenbildung leider nur wenig Nutzen bringen.

Schlußwort

Wir waren bemüht, unter Beschränkung auf die wirklich wesentlichen Punkte die neueren Ergebnisse auf dem Gebiet der Perlongleichgewichtsforschung mit den älteren Arbeiten in Beziehung zu setzen und durch

eine Darstellung in der von uns eingeführten Symbolik die Möglichkeit des unmittelbaren Vergleichs zu schaffen. Im Interesse der guten Verständlichkeit sind wir gelegentlich von der speziellen Darstellungsweise der Autoren etwas abgewichen.

Der in der letzten Zeit erzielte Fortschritt in der Theorie des Perlongleichgewichts liegt in dem experimentellen Nachweis, daß die bestehende Schulz-Flory-Verteilung auch für das Instabile Geltung hat, speziell in der zusätzlichen Einführung der Beziehung $\lambda' = \alpha^2 (1 - \lambda)$. Abgesehen davon, daß der Nachweis der Aminocapronsäure die rein chemischen Verhältnisse eindeutig klärt, tritt dadurch eine gewisse Abrundung der Gleichgewichtsformulierung ein.

Es ist klar, daß die zahlenmäßigen Verhältnisse des Perlongleichgewichts bei Polymerisationstemperatur ein praktisches Interesse für die Perlonfabrikation haben. Der eingetretene Wandel in der allgemeinen Einschätzung dieser Dinge tritt immer deutlicher hervor. Es ist uns eine Freude, daß wir trotz mancherlei Widerstände diese Art Perlonforschung eingeleitet und die Aufmerksamkeit der Fachleute auf den Gegenstand gelenkt haben. Denn die Bedeutung des Falles Perlon geht über den Gegenstand selber hinaus. Als durchexerziertes Beispiel der Schulz-Floryschen Gedankenwelt über die Polykondensationen bildet er ein Musterbeispiel für die Bearbeitung anderer technisch wichtiger hochpolymerer Systeme überhaupt (15).

Schließlich möchten wir nicht darauf verzichten, noch auf eine wissenschaftliche Anwendungsmöglichkeit der erreichten Situation hinzuweisen. Die Kenntnis und Bewältigung der Gleichgewichtsverhältnisse bei den Polykondensaten setzt uns in den Stand, Polymere vorbestimmten Polymerisationsgrades zu erzeugen, und zwar Polymere, die im allgemeinen infolge hydrolytischer Rückwärtsreaktionen der Schulz-Floryschen Verteilung gehorchen, in welchem Falle osmotischer und viskosimetrischer Polymerisationsgrad sich praktisch proportional erweisen. Man kann offenbar diesen Umstand dazu benutzen, mittels im Polymerisationsgrad gelenkter Polykondensate unter Vermeidung fragwürdiger Endgruppenbestimmungen das Problem der viskosimetrischen Polymerisationsgradformel erneut zu studieren, das in der glückhaften Hand von H. Staudinger die Erforschung der Hochpolymeren eingeleitet hat.

Zusammenfassung

Es werden die Anteile einzelner Autoren an der Erforschung des Perlongleichgewichtsverhältnisses, soweit sie die wesentlichen Punkte betreffen, einander gegenübergestellt und die Ergebnisse in übersichtlicher Weise wiedergegeben, wobei auf einige in Zweifel gezogene Punkte näher eingegangen wird. Der das Grundsätzliche berührende Fortschritt der letzten Jahre besteht in dem von P. H. Hermans und Mitarb. geführten Nachweis, daß die ernstlich nicht bezweifelte vorhandene Schulz-Flory-Verteilung auch für das Instabile Geltung hat, welcher Umstand eine gewisse Vereinfachung der vorher aufgestellten Gleichgewichtsbeziehungen möglich macht.

Schrifttum

1) Matthes, A., Makromol. Chem. **5**, 197 (1951).
2) Vgl. Mark, H. und A. V. Tobolsky, Physical Chemistry of High Polymer Systems (New York 1950).
3) Vgl. Küchler, L., Polymerisationskinetik (Berlin-Göttingen-Heidelberg 1951).
4) Wiloth, F., Z. physik. Chem. N. F. **5** H. 1/2, 67 (1955).
5) Flory, P., Chem. Reviews **39**, 137ff. (1946).
5a) Die neuerdings von F. Wiloth [Z. physik. Chem. NF **11**, 1/2, 78 (1957)] gegebene Erklärung für die von uns viel früher bemerkte bevorzugte Umsetzung der Kette mit ε-Caprolactam verdient zweifellos großes Interesse. Sieht man vom differenzierten Chemismus der Reaktion ab und beschränkt man sich auf den allgemeinen Lauf der Reaktion, so bedeuten die gegenwärtigen Auffassungen dieses Autors ein Zurückkommen auf Vorstellungen, von denen wir selbst ausgegangen sind, und ein Abrücken von der Vorstellung einer „Kondensation im engeren Sinne", worauf hier aufmerksam gemacht werden soll und worum es uns selbst immer nur ging. Wir glauben bei dieser Gelegenheit aussprechen zu dürfen, daß F. Wiloth in seinen Publikationen unseren Arbeiten über das Perlonproblem wenig gerecht geworden ist.
6) Matthes, A., Makromol. Chem. **13**, 90ff. (1954); A. Matthes, Faserforschg. u. Textiltechn. **6**, 252 (1955).
7) Matthes, A., J. prakt. Chem. N. F. **162**, 262ff. (1943)
8) Matthes, A., Makromol. Chem. **13**, 90ff. (1954).
9) Matthes, A., Faserforschg. u. Textiltechn. **6**, 252 (1955).
10) Matthes, A., Faserforschg. u. Textiltechn. **6**, (1955).
11) Meggy, A. G., J. Chem. Soc. **1953**, 796.
12) Hermans, P. H., D. Heikens und P. F. van Velden, J. Polymer Sci. **16**, 451ff. (1955); P. H. Hermans, J. appl. Chem. **1955**, 5 pp 493ff.; P. F. van Velden, G. M. van der Want, D. Heikens, Ch. A. Kruissink, P. H. Hermans und A. J. Staverman, Rec. Trav. Chim. **74**, 1376ff. (1955).
13) Wiloth, F., Makromol. Chem. **14**, 156ff. (195); Makromol. Chem. **15**, 98ff. (1955). Z. physik. Chem. NF **5**, 1/2, 66ff. (1955).
14) Wiloth, F., Z. physik. Chem. NF **5**, H. 1/2, 66ff. (1955).
15) Vgl. z. B. Griehl, W. und P. F. Förster, Faserforschg. u. Textiltechn. **7**, 463 (1956).

Zuschrift zu J. Pawlowski, „Einige Bemerkungen zu verschiedenen Fragen der Rheologie“ *)

Von F. Schultz-Grunow (Aachen) [1])

(Eingegangen am 6. April 1956)

Meine Einwände (1) wenden sich vielleicht weniger gegen das Formale als gegen den physikalischen Inhalt der Ansätze, die Herr Pawlowski in zwei früheren Veröffentlichungen (2, 3) bekannt gab. Es ist durchaus nicht erwiesen und auch nicht molekularkinetisch begründet, daß eine hochzähe Flüssigkeit keine Nachwirkung besitze. Läßt man trotzdem die Annahme als eine auch von anderen Autoren benutzte Arbeitshypothese zu, so erschien es mir nicht zulässig (1), die Zähigkeit, die nun einmal eine Materialkonstante ist, in einer als Kontinuum vorausgesetzten Flüssigkeit als eine vom Verformungszustand abhängige Größe anzusehen [s. (2) Gl. 3]. Es kann aber sein, daß Herrn Pawlowskis Zähigkeit solche Konstante implizite enthält, indem, um eine formale Analogie zum Newtonschen Reibungsgesetz zu erlangen, unter Zähigkeit ein multiplikativer Anteil einer allgemeineren Spannungs-Formänderungsbeziehung verstanden werden soll. Eine einführende Bemerkung (2) bringt dies tatsächlich zum Ausdruck, aber in der Rechnung kann die Zähigkeit eine willkürliche Funktion sein [(2) Gl. 3]. Damit wird sie jeder physikalischen Aussage entkleidet.

Deshalb besteht auch der Eindruck, daß thermodynamisch unmögliche Beziehungen nicht ausgesondert wurden [(2) Gl. 3], insbesondere dadurch (4), daß auf meinen Einwand (1) der Rivlinsche Ansatz verteidigt wird, obwohl mein Einwand einfach so ausgesprochen werden kann, daß die Dissipationsarbeit im isotropen Medium richtungsabhängig wird. Was Herrn Pawlowskis thermodynamische Herleitung (2) betrifft, so habe ich sie bestätigt (1), aber darauf hingewiesen, daß der Energiesatz der Mechanik fehlt und daher die Herleitung nicht zu Ende geführt ist. In der Tat wird man bei Formulierungen von Bewegungsvorgängen durch Energiebetrachtungen diesen Satz, weil er nämlich die aus den Bewegungsgleichungen folgende Aussage ist, nicht vermissen wollen. Wenn Herr Pawlowski diesen Satz nicht anerkennen will, andererseits in anderem Zusammenhange einen von Helmholtz gefundenen Satz gelten läßt, so ist das ein Widerspruch, weil beide Sätze die gleiche Grundlage, nämlich die Bewegungsgleichungen haben. Eben dieser Ursprung ist es, warum ich widerspreche, wenn dieser Satz zu einem Prinzip erhoben wird (4). Weil er in Wärmeeinheiten ausgesprochen wird, läßt sich die Vermutung nicht von der Hand weisen, daß der Helmholtzsche Satz als eine thermodynamische Aussage angesehen wird, was er, wie oben erwähnt, keineswegs ist. Wenn hier die Stokessche Lösung als Gegenbeweis angeführt wird, so ist zu bemerken, daß sie keine exakte ist, und was meine eigene Formulierung der Spannungs-Formänderungsabhängigkeit anbetrifft, ist zu sagen, daß sie molekularkinetisch begründet ist (5), alle Nachwirkungserscheinungen einschließt, den allgemeinen Grundprinzipien genügt und nach den verschiedensten Seiten experimentell bestätigt ist (6), ohne ein thermodynamisches Problem konstruieren zu müssen.

Schrifttum

1) Schultz-Grunow, F., Kolloid-Z. **141**, 973 (1955).
2) Pawlowski, J., Kolloid-Z. **131**, 11 (1953).
3) Pawlowski, J., Kolloid-Z. **138**, 6 (1954).
4) Pawlowski, J., Kolloid-Z. **143**, 92 (1955).
5) Weymann, H., Kolloid-Z. **138**, 41 (1954).
6) Schultz-Grunow, F., Kolloid-Z. **138**, 167, (1954).

*) Kolloid-Z. **143**, 92 (1955).

[1]) Lehrstuhl für Mechanik an der Technischen Hochschule Aachen.

Aus dem Institut für Experimentalphysik der Bau- und Verkehrstechnischen Universität Budapest (Ungarn)

Bestimmung der Viskosität der Bitumina

Von J. Zemplén und P. Szabó

Mit 4 Abbildungen und 2 Tabellen (Eingegangen am 15. Mai 1956)

Einleitung

Die Ermittlung der Viskosität bituminöser Stoffe, die in den Größenordnungen zwischen 10^5 und 10^8 Poise liegen kann, stellt eine schwierige Aufgabe dar. Mit bekannten Kapillarviskosimetern sind solche Messungen undurchführbar. Außerdem werden nach Auffassung einiger Forscher bei nicht-Newtonschen Flüssigkeiten die Voraussetzungen zur exakten Auswertung für Kapillarviskosimeter in diesem Falle als nicht erfüllt betrachtet (1).

Wir haben in unserem Institut trotz der Bedenken dieser Art ein Kapillarviskosimeter konstruiert, mit dem sich Viskositäten im Bereich von 10^7–10^2 Poise und im Temperaturbereich von 18–100°C messen lassen. Auch ist die Stationarität des Ausflusses mehr oder weniger gesichert.

Das Meßgerät

Der wichtigste Bestandteil ist ein 73 mm langer Zylinder von 11,5 mm innerem Durchmesser (Abb. 1a), in dessen Ansatz mit kapillarer Bohrung versehene Messingkörper verschiedener Länge (Abb. 1c) eingeschraubt werden können. Bei den hier später beschriebenen Messungen wurden Messingkörper mit

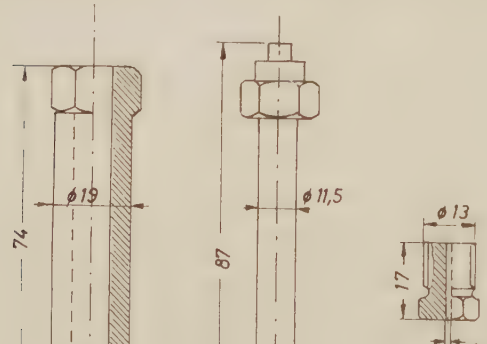


Abb. 1. Die wichtigsten Bestandteile des Meßgerätes *a*) Der Zylinder. – *b*) Der Kolben. – *c*) Messingkörper mit Kapillaren

Kapillaren von 17,35 bzw. 17,09 mm Länge und Durchmessern von 1,44 bzw. 0,925 mm angewendet. Die Bitumenprobe wird in den Zylinder eingebracht und mittels eines Kolbens (Abb. 1b) unter Druck gesetzt. Der Kolben paßt genau in den Zylinder. Das

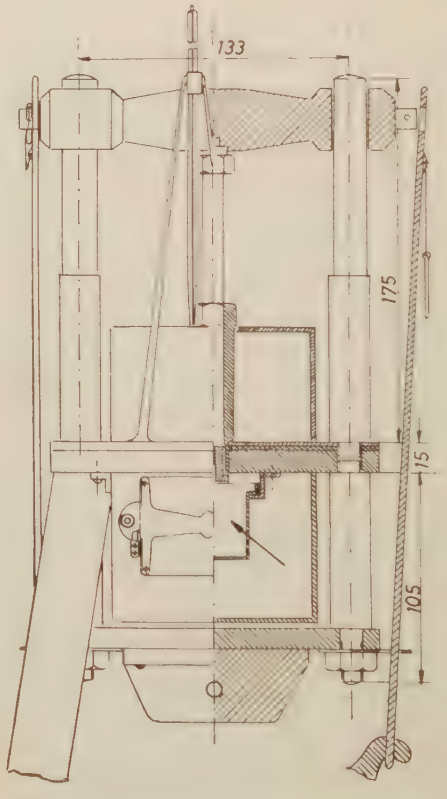


Abb. 2. Konstruktionszeichnung des Meßgerätes

durch die Kapillare gedrückte Bitumen fließt in eine unter ihr angeordnete kleine Auffangdose. Die Konstruktionszeichnung der wesentlichen Teile des Gerätes zeigt Abb. 2, in der ein Pfeil die Stelle der Auffangdose andeutet. Zur Thermostatisierung dienen Heizkörper, zwei Thermometer und ein das ganze Gerät umhüllender Mantel. Es werden zwei Heizkörper so angeordnet, daß einer den Zylinder umgibt, während der andere den Raum unter der Auffangdose erwärmt. Die Heizstromstärke kann in beiden gesondert reguliert werden. Eines der Thermometer ist

am oberen Ende des mit Bitumen gefüllten Zylinders, das andere in der Höhe der Kapillaren angeordnet. Das Innere des zylinderförmigen Mantels kann durch ein Glasfenster beobachtet werden. Der Mantel ist doppelwandig mit Asbestisolierung zwischen den beiden Wänden ausgebildet. Am unteren, offenen Teil des Zylinders ersetzt Watte die Wärmeabdichtung.

Die Messung

Die Messung erfolgt auf Grund der Poiseuilleschen Formel

$$\eta = \frac{\pi p r^4 t \gamma}{8 l Q}$$

(γ = das spezifische Gewicht des untersuchten Bitumens und Q = das Gewicht des während der Zeit t ausgeflossenen Bitumens.)

Halbmesser und Länge der Kapillare wurden unter Zuhilfenahme eines Mikroskopes bzw. mit einem Schraubenmikrometer gemessen. Das spezifische Gewicht des Bitumens wurde nach dem Archimedesschen Prinzip bzw. durch Gewicht- und Volumenmessung ermittelt, und zwar für jede Bitumenart zumindest bei zwei Temperaturen. Aus den beiden Werten wurde der Volumendehnungskoeffizient des untersuchten Bitumens und damit das spezifische Gewicht des Bitumens bei jeder beliebigen Temperatur errechnet. Die eigentliche Viskositätsmessung besteht in der Wägung der unter bekanntem Druck während einer gemessenen Zeit durch die Kapillare herausgeflossenen Bitumenmenge. Zur Zeitbestimmung diente eine Stoppuhr. Der Druck wurde durch Belastung einer Schale mittels Gewichten erzeugt. Die Gewichte legt man beim arretierten Gerät auf. Während der Desarretierung so lange, bis der Druck von 0 auf den durch die Gewichte bestimmten Wert anwächst) und noch eine gewisse weitere Zeit hindurch hängt man das aus der Kapillare entweichende Bitumen in der einen Hälfte der zweigeteilten Auffangdose auf. Erst nach Zustandekommen der stationären Ausströmung beginnt die Messung, und zwar unter gleichzeitiger Zurückschiebung der Auffangdose auf der in das Gerät eingebauten Schiene und Inangangsetzung der Stoppuhr. Während der Messung fließt das Bitumen in den Vorderteil der Auffangdose. Am Ende der Messung wird die Dose aus dem Gerät genommen (eine an der Dose angebrachte Klinge schneidet den Bitumenfaden von der Mündung der Kapillare ab) und gleichzeitig die Stoppuhr abgestellt. Zum Abschluß muß noch der Q-Wert bestimmt werden. Es ist notwendig zu bemerken, daß bei unserem Apparat der zwischen den zwei Endpunkten der Kapillare anzuwendende Druckunterschied (Transpirationsdruck: p) mit jenem Druck zusammenfällt, den wir auf den Kolben ausüben, da das untere Ende der Kapillare und das obere Ende des Kolbens gleichfalls unter atmosphärischem Druck stehen und der hydrostatische Druck des Bitumens im Vergleich zum angewandten Druck vernachlässigt werden kann.

Die Qualifikationsdaten der durch uns untersuchten Bitumina gibt Tab. 1.

Tabelle 1

Bezeichnung und Fundort des Bitumens	I. Nagylengyel	II. Nagylengyel	III. Nagylengyel
Erweichungspunkt (Ring und Kugel)	70° C	58,5° C	47° C
Penetration 25° C 1° = 0,1 mm	61°	55°	100°
Duktilität 25° C	59 mm	> 255 mm	> 1000 mm
Brechpunkt (Fraass)	—19° C	—10° C	— 15° C
Verdampfungsverlust	—0,2%	0,0%	0,29%
Erweichungspunkt nach dem Verdampfungsverlust	81° C	68° C	54,5° C
Penetration nach dem Verdampfungsverlust	46°	54°	66°
Duktilität nach dem Verdampfungsverlust	35 mm	124 mm	> 1000 mm
Brechpunkt nach dem Verdampfungsverlust	—17° C	—10° C	—15° C

Da die Viskosität der Bitumina und ähnlicher Stoffe von p abhängt, wie dies aus unseren Messungen ersichtlich ist (siehe die Isothermen in Abb. 3), wählten wir bei den Messungen, welche die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit von η zum Ziel hatten, einen bestimmten Druck aus, und zwar 20 kg/cm² (Abb. 4 und als Beispiel Tab. 2).

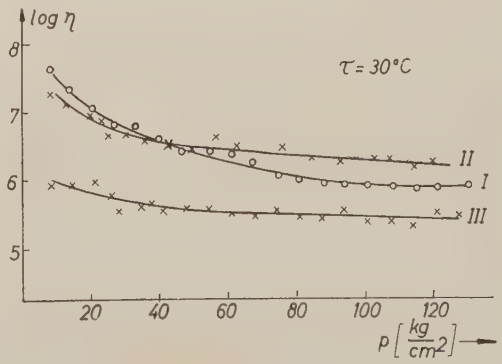


Abb. 3. Druckabhängigkeit des log η bei konstanter Temperatur

Tabelle 2

Temperaturabhängigkeit der Viskosität des Bitumen No. I bei einem konstanten Druck

$p = 20$ at

Spezifisches Gewicht des Bitumens I bei 100°C: 0,9943 g cm^{-3}

Volumendehnungsbeiwert des Bitumens I zwischen 0° bis 100° C: $5{,}395 \cdot 10^{-4}$ $Grad^{-1}$.

Länge der benützten Kapillare: $l = 17{,}35$ mm
Durchmesser der benützten Kapillare: $2r = 1{,}445$ mm

Laufende Nummer	Temperatur τ = °C	Zeit t = sec	Gewicht Q = g	Viskosität η = Poise
1.	19,8	57600	0,1319	$5{,}483 \cdot 10^{7}$
2.	23,1	64800	0,2312	$3{,}513 \cdot 10^{7}$
3.	25,9	14400	0,0992	$1{,}817 \cdot 10^{7}$
4.	27,7	46560	0,4822	$1{,}207 \cdot 10^{7}$
5.	29,6	14400	0,2542	$7{,}078 \cdot 10^{6}$
6.	32,0	22200	0,5354	$5{,}174 \cdot 10^{6}$
7.	34,4	9000	0,3759	$2{,}983 \cdot 10^{6}$
8.	36,3	7140	0,3061	$2{,}904 \cdot 10^{6}$
9.*	39,5	5400	0,8942	$7{,}504 \cdot 10^{5}$
10.	39,8	2700	0,5353	$6{,}267 \cdot 10^{5}$
11.	43,5	1800	0,4679	$4{,}771 \cdot 10^{5}$
12.	43,8	1800	0,5115	$4{,}362 \cdot 10^{5}$
13.	45,6	1200	0,6860	$2{,}167 \cdot 10^{5}$
14.	46,4	720	0,4256	$2{,}095 \cdot 10^{5}$
15.	47,9	600	0,3530	$2{,}103 \cdot 10^{5}$
16.	49,0	600	0,5147	$1{,}441 \cdot 10^{5}$
17.*	50,7	600	0,5374	$1{,}379 \cdot 10^{5}$
18.	51,9	360	0,3889	$1{,}143 \cdot 10^{5}$
19.	55,2	360	0,6946	$6{,}387 \cdot 10^{4}$
20.	59,6	243	0,7544	$3{,}960 \cdot 10^{4}$
21.	66,3	120	0,9531	$1{,}543 \cdot 10^{4}$
22.*	69,1	120	1,0396	$1{,}413 \cdot 10^{4}$
23.*	74,2	71,7	1,1680	$7{,}504 \cdot 10^{3}$
24.	77,2	37,2	0,9462	$4{,}789 \cdot 10^{3}$
25.	79,2	40,0	1,5436	$3{,}154 \cdot 10^{3}$
26.*	84,8	26,0	1,8304	$1{,}724 \cdot 10^{3}$
27.*	92,5	13,7	1,4792	$1{,}119 \cdot 10^{3}$
28.	97,0	7.7	1,1939	$7{,}780 \cdot 10^{2}$
29.*	101,9	10,5	2,4908	$5{,}071 \cdot 10^{2}$

* = neue Füllung.

Für die Messung von Bitumen II galten folgende Bedingungen:

$p = 20$ at.

Spezifisches Gewicht des Bitumens II bei 100°C: 1,006 g cm^{-3}.

Volumendehnungsbeiwert des Bitumens II zwischen 0–100°C: $6{,}014 \cdot 10^{-4}$ $Grad^{-1}$.

Bei den Messungen 1–18:
Länge der Kapillare $l = 17{,}35$ mm,
Durchmesser der Kapillare $2r = 1{,}445$ mm.

Bei den Messungen 19–23:
Länge der Kapillare $l = 17{,}09$ mm,
Durchmesser der Kapillare $2r = 0{,}925$ mm.

Für die Messungen am Bitumen III gelten folgende Bedingungen:

$p = 20$ at.

Spezifisches Gewicht des Bitumens III bei 100°C: 1,0025 g cm^{-3}.

Volumendehnungsbeiwert des Bitumens III zwischen 0–100°C: $5{,}394 \cdot 10^{-4}$ $Grad^{-1}$.

Länge der Kapillare: $l = 17{,}09$ mm,
Durchmesser der Kapillare: $2r = 0{,}925$ mm.

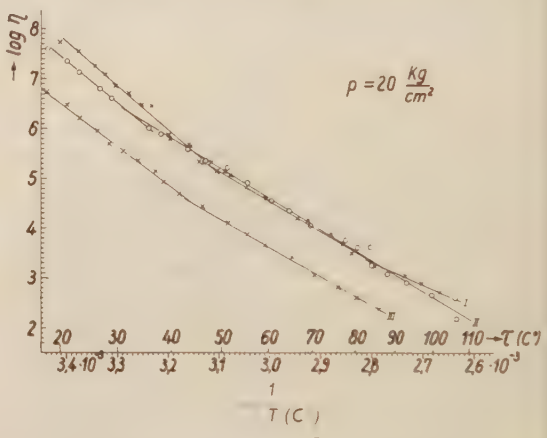


Abb. 4. Abhängigkeit $\log \eta$ von $\frac{1}{T}$ bei konstantem Druck

Die bei unseren Messungen erhaltenen η-Werte entsprechen den η-Werten der Literatur (2), und die Temperaturabhängigkeit der η-Werte entsprach auch der Erwartung (3).

Es sei an dieser Stelle Herrn Akademiker Professor Z. Gyulai unser Dank ausgesprochen, der nicht nur den Grundgedanken des Gerätes gab, sondern mit seinen Ratschlägen uns während unserer Arbeit ständig unterstützte.

Schrifttum

1) Peter, S. und W. Sliwka, Chem.-Ing.-Techn. **28**, 49–53 (1956).

2) Siehe zum Beispiel: R. Houwink: Elastizität, Plastizität und Struktur der Materie. S. 147 und 350 (Dresden und Leipzig 1950). – H. Walther, Laboratoriumshilfsbuch für die Industrie bituminöser Stoffe. S. 100 (Berlin 1952). – R. N. J. Saal, Viskosität und verwandte Eigenschaften von Asphaltbitumen und ihre Bestimmung. ATM Okt. **1935**. V. 9122–1. – W. Philippoff, Viskositäts-Messung ATM April **1936**. V. 9122–2.

3) Houwink, R., a. a. O. S. 175.

From the Chemical Laboratories, University of Allahabad, Allahabad (India)

Studies in Colloidal Silicates

Part I. Conductometric and potentiometric study of the formation of ferric silicates

By K. L. Yadava and S. Ghosh

(Received September 6, 1956)

Large amount of work has been done on he formation of silicates by fusion methods; ut the interaction of solutions of alkali sili- ates with salt solutions of different metals as been investigated by a few workers only.

Liesegang (1), Kargin (2) and others doubt the xistence of such silicates in the precipitated mass, hilst Jordis (3) and Britton (4) believe in the ormation of definite silicates in such interactions. ince electrical conductivity and hydrogen ion concen- ration of the system obtained by the reacting solutions hange in the metathesis, these physical properties (also nalysis of the precipitated mass in some cases) has een studied with a view to throw light on the reactions aking place therein.

In the present series of papers we are eporting our works on the formation of netallic silicates by precipitation method nd this paper records our observations on he formation of ferric silicates.

Experimental

A. R. grade ferric chloride was used for preparing stock solution and the concentration was checked up y estimation. A solution of sodium silicate was pre- ared in carbon dioxide free water, from Merck's xtra pure sample and stocked in a stoppered vessel. ts soda and silica contents were estimated and found o be 1:3.2. Where necessary, the soda content was iminished by adding the requisite quantity of hydro- hloric acid.

Measurements of the variation of p_H of the mixtures t 32.0°C obtained by the progressive addition of odium silicate solution to a fixed volume of ferric hloride solution were carried out with the supernatant quids with glass electrodes. The conductance of the ixtures were determined at 32.0°C with a Leeds Northrup's Kohlrausch slide wire operated by A.C. ains with an audio frequency oscillator in the circuit. ome of the results are graphically represented in the gures.

Discussion

A perusal of the figures 1 and 2[1]) representing the ariations in conductance obtained by addition of nneutralised silicate (i. e. 1:3.2 soda to silica ratio) o ferric chloride solutions show that there is first a rop in the conductance followed by a rise and again here is a rapid drop till the amount of silicate added pproaches the amount where soda present in the odium silicate is equivalent to the chloride content of he ferric chloride solution. Beyond this point the onductivity rises continuously. It may be observed hat the first minimum tends to disappear with dilu- on.

[1]) Not published because of not having been received time (Notice of the publisher).

It is well known that a solution of ferric chloride undergoes hydrolysis. The solution, therefore, contains free acid, which reacts with the sodium silicate where highly conducting hydrogen ions are replaced by less conducting sodium ions. This accounts for the conductance of the interacting mixtures. But as the first drop in conductance is followed by a rise, in the precipitation some other process is taking place in the system. Hence it appears that on progressive addition of sodium silicate solution, the direct reaction between sodium silicate and ferric chloride, resulting in the formation of ferric silicate, may be supposed to be taking place along with the former process:

$$FeCl_3 + \text{Na-silicate} = \text{Fe-silicate} + NaCl.$$

Here in this process less mobile Fe ions are being replaced by more mobile Na ions so that the conductivity increases (5). In the interaction of solutions of ferric chloride and sodium silicate there are two processes involved and the shape of the conductivity curve will be determined according to the predominence of one or the other. In dilute solutions where the hydrolysis of ferric chloride is high, the first process will be favoured and consequently the rise in the conductance curve will disappear.

One important feature observed in all the curves is that near the point when 2/3rds of the equivalent sodium silicate solution have been added, there occurs a fall which continues to the equivalent point. The fall indicates the formation of a complex compound between ferric chloride and sodium silicate.

In the case using 1/4th neutralised sodium silicate ($Na_2O:SiO_2 = 1:4.266$), the nature of the conductance curve remains the same with a slight difference created by pre-existent sodium chloride in the quarterly neutralised sodium silicate solution.

From all the observations recorded here on the measurements of p_H values, it is significant to note that inflexion occurs in the p_H curves at the point when more than the equivalent amount of sodium silicate has been added. This may be accounted for by the generation of silicic acid which suppresses the p_H of the system by the interaction of the alkali of the sodium silicate or by the adsorption by the insoluble substances present in the system.

The conductance curve obtained after 24 hours of ageing the mixtures rises above that obtained after one hour ageing on the acidic side, but both coincide on the alkaline side. p_H curves obtained after allowing the system to stand for 24 hours are below those obtained for the mixtures kept for one hour on acidic side but superimpose each other on the alkaline side. Increased hydrolysis on prolonged ageing accounts for these.

Summary

The electrical conductance of the mixture obtained by the progressive addition of a sodium silicate to a ferric chloride solution first decreases then increases and finally there is again a drop till the soda content of the silicate equals the chloride content of the ferric chloride solutions. This shows that the free hydro-

chloric acid already present in the ferric chloride from its hydrolysis is first used up in the reaction and it is followed by formation of a mixture of hydrous oxide and silicate of iron and silica. Subsequently a double silicate of iron and sodium comes out as a precipitate. Formation of ferric hydroxide and silica is favoured in dilute solutions. p_H curves show an inflection beyond the equivalent value of sodium silicate which indicates the generation of silica in the system.

Zusammenfassung

Die elektrische Leitfähigkeit von Mischungen, die durch progressives Hinzufügen von Natriumsilikat zu einer Ferrichloridlösung erhalten werden, steigt nach anfänglicher Abnahme und sinkt erneut, bis der Natriumgehalt gleich dem Ferrichloridgehalt der Eisensalzlösung wird. Dies zeigt, daß die freie hydrochlorische Säure, die durch Hydrolyse in der Ferrichloridlösung schon vorhanden ist, zunächst durch Reaktion aufgebraucht wird und daß dieser Reaktion die Bildung von Hydroxyd, Eisensilikat und Kieselsäure folgt. Anschließend fällt Doppelsilikat von Eisen und Natrium aus. Die Bildung von Ferrihydroxyd und Kieselsäure wird in verdünnten Lösungen begünstigt. Die p_H-Kurven zeigen einen Umkehrpunkt oberhalb des Äquivalenzwertes von Natriumsilikat, was die Bildung von Kieselsäure im System andeutet.

References

1) Liesegang, J. Pr. Chem. (ii) **88**, 358 (1913).
2) Kargin and others, J. appl. Chem. Russ. **10**, 82 and 93 (1937).
3) Jordis, J. Pr. Chem. (ii) **81**, 289 (1910).
4) Britton, J. Chem. Soc. Trans. **1**, 425 (1927).
5) Gupta and Ghosh, Z. anorg. Chem. **279**, 212 (1955).

From the Chemical Laboratories, University of Allahabad, Allahabad (India)

Studies in Gelation of Silicic Acid and the Products Obtained in the Metathesis of Sodium Silicate and Chlorides of Iron and Chromium

By K. L. Yadava and S. Ghosh

With 1 figure

(Received October 13, 1956)

Several empirical relations have been proposed in connection with the gelation of silicic acid.

Hurd (1) found the time of set of silicic acid to be proportional to hydrogen ion concentration within a certain range of p_H. Sen and Ghosh (2) put forward an exponential equation relating time of set of silicic acid with p_H of the sol. We have been able to derive a relation $\frac{1}{c^2 t} + \frac{1}{K c} = \text{const.}$ relating time of set and concentration of the sol when colloidal particles are equally solvated and stabilised (3). The latter relation is applicable in various sols provided the requisite condition of solvation and stability is fullfilled.

In this paper we have shown that when the necessary conditions are not fulfilled the time of set of silicic acid and products obtained in the metathesis of iron or chromium chlorides with sodium silicates is related to the concentration of the sol as follows:

$$\frac{1}{t} = Ae^{Bc} \qquad [1]$$

provided the observations on the same p_H are considered. Gelation of silicic acid is very sensitive to the change of concentration of hydrogen ions. We have found this to be true in the gelation of the product obtained by the interaction of chlorides of iron or chromium with sodium silicate. In all such cases, a particular p_H, which varies with the concentration of the gelating material, has been found to be most suitable for gelation and so a minimum time of set is obtained on such p_H value. The minimum time of gelation is ascribed to the optimum

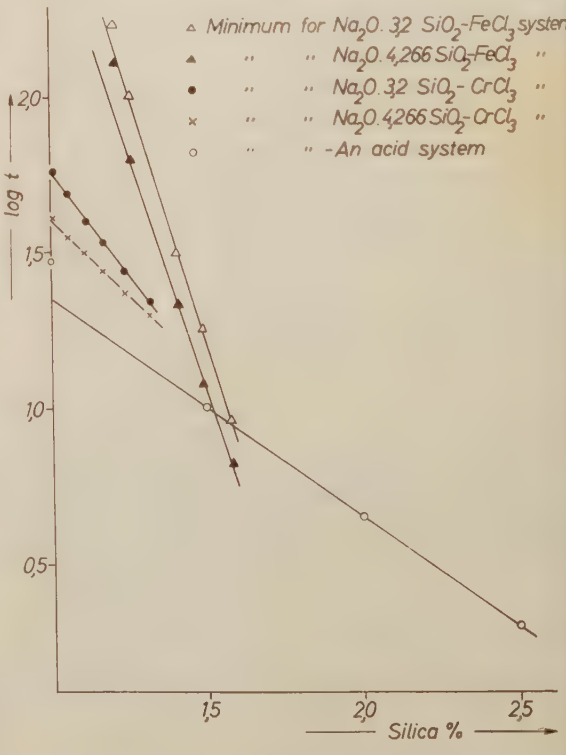


Fig. 1. Proof of equation [1]

ondition obtained on such p_H values for he polymerization of silica in the system. It s interesting to note that the above equation e.,

$$\frac{1}{t} = Ae^{Bc}$$

vhere t is time of set, c concentration of the ilica produced in the system and A and B re constants, holds good, also when the ninimum time of set and the concentration f the gelating material are considered. The ollowing figure compiled from different ources is in accordance with the above quation.

It is seen from the fig. when logarithm of ninimum time of gelation is plotted against oncentration of the silica, a straight line is btained. This clearly shows that the quation above holds good when the mini-num time of gelation and concentration of he gelating material silica are considered.

Summary

The minimum times of set of the gels obtained by the interaction of sodium silicate with iron and chromium chlorides have been found to be obeying the following equation

$$1/t = Ae^{Bc}$$

Minimum times of set of pure silicic acid also obey the same equation.

Zusammenfassung

Die minimalen Erstarrungszeiten für Gele, die bei Wechselwirkung von Natriumsilikat mit Eisen- und Chromchloriden erhalten wurden, gehorchen der folgenden Gleichung:

$$1/t = A \cdot e^{B \cdot c}$$

Das ist dieselbe Gleichung, die auch reine Kieselsäuregele erfüllen.

References

1) Hurd, J. Phys. Chem. **38**, 663 (1934).
2) Sen and Ghosh, J. Ind. Chem. Soc. **31**, 803 (1954).
3) Kolloid-Z. **149**, 17 (1956.
4) R. C. Merril and R. W. Spencer, J. Phys. Chem. **54**, 806 (1950).

Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Osaka (Japan)

Mizell-Untersuchung mit spektroskopischer Methode

IV. Der Einfluß eines Zusatzes fremder Verbindungen auf Mizellen oberflächen-aktiver Substanzen in wässeriger Lösung

Von N. Sata und H. Sasaki

Mit 1 Abbildung und 1 Tabelle (Eingegangen am 4. Dezember 1956)

. Einleitung

Über die Trübung von wässerigen Lösungen mit oberächen-aktiven Substanzen (abgekürzt OAS) durch lektrolyt-Zusatz äußert Hutchinson (1) die Meiung, daß sie von Ladungs-Verminderung der Mizellen errührt, während Debye (2) die Erscheinung als eine uellung (Volumenaufweitung) der Mizellen erklärt. Die Zunahme des Solubilisationsvermögens des OAS n Kohlenwasserstoffverbindungen durch Elektrolytusatz wurde von Harkins (3) so erklärt, daß sie von er Verminderung der kritischen Mizellen-Konzentraon (abgekürzt CMC) kommt, wenn die OAS-Konzentraon nicht groß ist. Aber es ist vorwiegend die Meinung, aß das Mizellenvolum in konzentrierten OAS-Lösungen urch Elektrolyt-Zusatz zunimmt (4). Aus Diffusionsessungen hat Hartley (5) vermutet, daß das Mizellenolum weder von der Konzentration des OAS noch vom alz-Zusatz abhängig ist und stets konstant bleibt. bott (6) jedoch meinte, daß das Mizellenvolum durch e zunehmende Konzentration von Elektrolyt zuimmt. Anderseits sagt Stigter (7), daß der Diffuonskoeffizient von verdünnter OAS mit der Konzenation an zugesetztem Salz abnimmt, in den Natriumodecylsulfat (abgekürzt DNS)-Lösungen oberhalb einer onzentration von 0,5% das Mizellenvolum mit zuehmender Salz-Menge kleiner wird. Kolthoff (8) hat ezeigt, daß Elektrolyt-Zusatz kaum einen Einfluß auf as Solubilisationsvermögen nichtionischer oberflächenaktiver Substanzen (ausgeschlossen spezielle Fälle, z. B. Aerosol-AY usw.) ausübt. Nach Klevens (9) ruft der Zusatz höherer Alkohole, wie z. B. Lauryl-Alkohol, zu OAS-Lösungen eine CMC-Erniedrigung und eine Mizellen-Quellung hervor, so daß die Solubilisationsvermögen betreffender OAS zu Kohlenwasserstoffverbindungen zunimmt. Ward (10) berichtet über den Einfluß des Zusatzes niedriger Alkohole an wässerigen NDS-Lösungen, und zwar wird bei kleinen Mengen an Zusatz die CMC erniedrigt, wenn jedoch die Mengen 20% überschreiten, nimmt die CMC im Gegenteil zu. Die Äquivalent-Leitfähigkeit der OAS-Lösungen wird i. allg. durch Zusatz niedriger Alkohole geringer.

So ist der Einfluß des Zusatzes verschiedener Elektrolyte bzw. Alkohole an OAS-Lösungen von zahlreichen Forschern untersucht worden. Aber die Schlüsse aus den Experimenten über Solubilisationsvermögen, Licht-Zerstreuung, Diffusion, Äquivalent-Leitfähigkeit usw. sind noch keineswegs in Übereinstimmung.

Neuerdings haben wir in die Mizellenforschung die spektroskopische Methode eingeführt, d. h. wir ziehen aus der Untersuchung der Absorptionsspektren der organischen Verbindungen mit konjugierten Doppelbindungen im sichtbaren und ultra-violetten Bereiche folgende Schlüsse (12).

1. Die Intensität der n-Bande in nicht-polaren Lösungsmitteln ändert sich nicht mit der Zeit, wohingegen sie in polaren Lösungsmitteln mit der Zeit abnimmt.

2. Die Intensität der π-Bande ist um so niedriger, je polarer das Lösungsmittel ist.

3. Wenn die Assoziation des Gelösten in der Lösung beginnt, bleibt die Assoziat-Konzentration konstant, unabhängig von der Konzentration des Gelösten, und nur der Assoziationsgrad vergrößert sich. Aus dieser Tatsache können wir folgern, daß man aus der Messung der Absorptionsspektren der assoziierenden Verbindungen über den Assoziationsgrad und den molaren Absorptionskoeffizient des Assoziates quantitative Beziehungen ableiten könnte[1]).

4. Aus den spektralen Untersuchungen der in OAS-Lösungen solubilisierten wasserunlöslichen Verbindungen wie Jod (11), Azobenzol, Anthrazen und Phenanthren (12) haben wir konstatiert, daß im Mizell-Inneren der OAS einige Wasser-Moleküle vorhanden sein müssen.

Im folgenden haben wir das Mizellen-Verhalten von OAS unter Zusatz von Elektrolyten oder Alkoholen mit der spektralen Methode untersucht.

II. Untersuchungsmethode

In Abb. 1 wird die Absorption von Azobenzol bei 320 mμ mit variierender Konzentration gezeigt. Oberhalb einer Azobenzol-Konzentration von 10^{-4} M/l fallen die Kurven wegen der Assoziation des Azobenzols in Lösungen stark ab. Aber unterhalb von 10^{-4} M/l verlaufen die Kurven fast parallel zur Abzisse, woraus wir konstatieren können, daß die Absorptionsintensität des Azobenzolmoleküls in der Lösung von der Natur des Lösungsmittels stark beeinflußt wird. Und zwar ist der Absorptionskoeffizient um so größer, je kleiner die Polarität des Lösungsmittels ist. Die Absorption erniedrigt sich gemäß folgender Reihenfolge der Lösungsmittel:

$CCl_4 > C_6H_6 > C_2H_5OH >$ 2,5% NDS (in Wasser) $>$ 0,5% NDS (in Wasser).

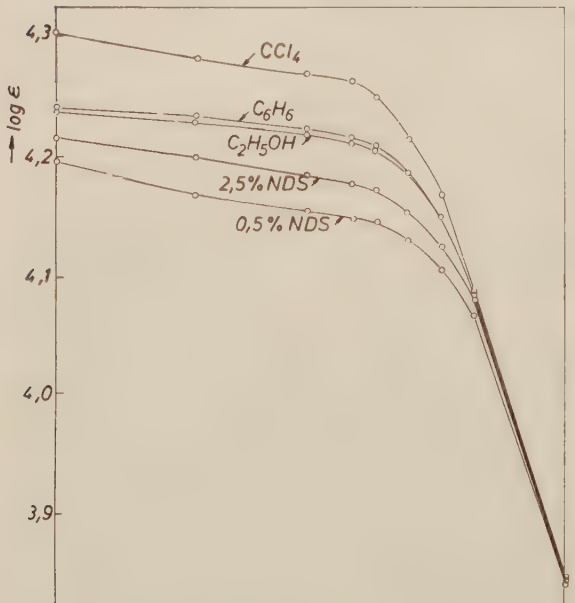


Abb. 1. Absorption von Azobenzol für 320 mμ in verschiedenen Lösungsmitteln. *Ca* = Konzentration des Azobenzols in Mol/Lit.

[1]) Die Untersuchung von OAS als assoziierende (mizellbildende) Substanz wird demnächst im Bull. Chem. Soc. Japan veröffentlicht werden. (Mitteilung III, II ibid., **30**, 186 (1957). Mitteilung I ist 12).

In wässeriger Lösung ist die Absorptionsintensität um so größer, je größer die OAS-Konzentration ist. Daraus haben wir gefolgert, daß in NDS-Lösungen die NDS-Mizellen Wasser enthalten müssen, dessen Menge sich mit zunehmender NDS-Konzentration vermindert (11, 12). Dieses Wasser kommt in den Mizellen mit darin solubilisiertem Azobenzol in Kontakt, wodurch die Erniedrigung der Absorption durch die obenerwähnte Polaritätswirkung hervorgerufen wird. In ähnlicher Weise können wir den Zustand der Mizellen durch Zusatz verschiedener Verbindungen folgendermaßen untersuchen: Stellen wir NDS-Lösungen bekannter Konzentration her, in denen eine bestimmte Menge Azobenzol (weniger als 10^{-4} M/l) solubilisiert ist. Wir messen nun die Absorption dieser Azobenzol-solubilisierten NDS-Lösungen unter Zusatz verschiedener Substanzen. Die dadurch hervorgerufene spektrale Veränderung muß auf Zustandsänderung der Mizellen zurückgeführt werden, da das auf Absorption empfindliche wasserunlösliche Azobenzol nur in den Mizellen solubilisiert vorhanden sein soll.

III. Versuchsmaterial und Methode

Als spektralaktive Verbindung wurde, wie erklärt, Azobenzol benutzt. Azobenzol ist in Wasser unlöslich, jedoch löslich in organischen Lösungsmitteln (CCl_4, C_6H_6, C_2H_5OH usw.). In wässerigen NDS-Lösungen ist es ebenfalls durch Solubilisation löslich. Die π-Bande von Azobenzol (Maximum bei 320 mμ) erniedrigt sich mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels. Wir haben die Absorptionsänderung der Azobenzol-solubilisierten OAS-Lösungen bei Zusatz verschiedener Verbindungen gemessen, um hieraus auf den Zustand der OAS-Mizellen in Lösungen zu schließen. Die Absorptionsmessung wurde mit einem Beckman DU-Spektrophotometer durchgeführt. Die verwendeten oberflächenaktiven Substanzen sind folgende:

NDS (Natriumdodecylsulfat), anionisch. Rapisol (von Nihon Yusi Fabrik, Bernsteinsäure-di-n-Oktylalkoholester Natriumsulfonat), anionisch. Aerosol OT (Bernsteinsäure-di-iso-Oktylalkoholester Natriumsulfonat), anionisch. NO (Natriumoleat), anionisch. E 120 (von Kao-Seifenfabrik., Laurylpolyäthylenoxyd, mittleres Molekulargewicht, 1066), nichtionisch. E 4130 (von Kao-Seifenfabrik., Oleylpolyäthylenoxyd Sorbitan, mittleres Molekulargewicht 1746), nichtionisch.

V. Ergebnisse

In Tabelle 1 sind die molaren Absorptionskoeffizienten von Azobenzol (Konzentration 10^{-4} M/l) in verschiedenen Lösungsmitteln zusammengestellt.

In den Lösungen ionischer wie nichtionischer OAS nimmt die Absorption mit Zusatz höherer Alkohole gleicherweise immer zu. Für ionische OAS kann man vermuten, daß wegen Solubilisation höherer Alkohole, die in der Palisadenschicht der Mizellen der ionischen OAS vorhanden sind, eine Verminderung der elektrischen Abstoßung der OAS-Moleküle hervorgerufen wird, wodurch sich die Packungsdichte der Mizelle verändert. Für nichtionische OAS nehmen wegen der Zunahme des hydrophoben Teils der Mizelle im Vergleich zum hydrophilen die Mizellen gleicherweise eine mehr kompakte Struktur an, so daß das im Mizell-Inneren vorhandene Wasser herausgepreßt wird. Sonst wird das Solubilisationsvermögen der OAS-Mizellen für Kohlenwasserstoffe durch Zusatz von höheren Alkoholen vermehrt: Der Effekt beruht auf einer Hydrophobierung des Mizelleninneren infolge des Herausdrückens von Wasser.

Tabelle 1

Einfluß des Zusatzes auf die Absorption des Azobenzols für 320 mμ in verschiedenen OAS-Lösungen

1% NDS-Lösung

Zusatz	Absorption
0	4,215
0,1 N NaCl	4,219
0,05% $C_{12}H_{25}OH$	4,229
10% C_2H_5OH	4,236
20% C_2H_5OH	4,264

0,5% Natrium-Oleat-Lösung

Zusatz	Absorption
0	4,241
0,05 N NaCl	4,255
0,05% $C_{12}H_{25}OH$	4,254
10% C_2H_5OH	4,255
20% C_2H_5OH	4,260

0,5% Rapisol-Lösung

Zusatz	Absorption
0	4,235
0,05 N NaCl	4,250
0,05% $C_{12}H_{25}OH$	4,255
10% C_2H_5OH	4,223
20% C_2H_5OH	4,230

0,5% Aerosol-OT-Lösung

Zusatz	Absorption
0	4,223
0,05 N NaCl	4,250
0,05% $C_{12}H_{25}OH$	4,260
10% C_2H_5OH	4,225
20% C_2H_5OH	4,235

1% E 120-Lösung

Zusatz	Absorption
0	4,246
2 N NaCl	4,245
2 N $CaCl_2$	4,254
0,05% $C_{12}H_{25}OH$	4,265
10% C_2H_5OH	4,238
20% C_2H_5OH	4,247

1% E 4130-Lösung

Zusatz	Absorption
0	4,246
2 N NaCl	4,241
2 N $CaCl_2$	4,246
0,05% $C_{12}H_{25}OH$	4,260
10% C_2H_5OH	4,235
20% C_2H_5OH	4,246

Die Absorption von Lösungen ionischer OAS nimmt durch Elektrolytzusatz zu, weil hierbei eine Dissoziationshemmung an den polaren Stellen der OAS hervorgerufen wird. Der hieraus resultierende Effekt ist ganz der gleiche wie im Fall eines Zusatzes von höheren Alkoholen, und zwar wird das Wasser aus den Mizellen herausgepreßt. Andererseits ist der Einfluß eines Elektrolytzusatzes zu Lösungen nichtionischer OAS nicht bedeutend. Nach Doscher (13) wirkt ein einwertiges Salz als „aussalzende" und ein zweiwertiges als „insalzende" Substanz. Wir haben solche Eigentümlichkeiten nicht beobachtet. Doch ist, da die chemische Zusammensetzung sowie die Qualität der nichtionischen OAS verschieden sind, ein eindeutiger Vergleich nicht möglich.

In nichtionischer OAS-Lösung wird die Absorption durch Zusatz niedriger Alkohole vermindert. Bekanntlich wird die Löslichkeit der Kohlenwasserstoffanteile der OAS durch Zusatz niedriger Alkohole vergrößert (14), so daß die nichtionische OAS-Mizellstruktur lockerer wird, deren Wassergehalt zunimmt und die Abnahme der Absorption verursacht wird. Wir möchten diesen Effekt als I-Effekt bezeichnen. Anderseits nimmt in Lösungen der ionischen OAS wie NDS oder NO, die also stark hydrophile Natur haben, die Absorption durch Äthanolzusatz (ca. 10%) zu. Das kommt von der Dissoziationshemmung der OAS durch Zusatz niedriger Alkohole, wodurch die Wassermenge im Mizellinnern vermindert wird. Diesen Effekt möchten wir II-Effekt nennen. Daß die Äquivalentleitfähigkeit von OAS durch Zusatz niedriger Alkohole vermindert wird, wurde schon oft beobachtet (10, 15). Diese Tatsache unterstützt unsere Meinung von der Dissoziationshem-

mung. In Lösungen der ionischen OAS jedoch wie Aerosol OT oder Rapisol, die mehr hydrophobe Natur haben und öllöslich sind, findet keine bedeutende Absorptionsänderung bei Zusatz niedriger Alkohole statt. In diesen Fällen ist vermutlich die Wirkung des I- und des II-Effektes miteinander vergleichbar. Mit zunehmendem Alkoholzusatz, über 10%, nimmt die Absorption immer zu, um endlich den Grenzwert zu erreichen. Das Verhalten ist an ionischen wie nichtionischen OAS beobachtet, was selbstverständlich durch unmittelbare Wechselwirkung zwischen Azobenzol und zugesetztem niedrigen Alkohol verursacht wird. Wenn man bei Alkoholzusatz über 10% keine solche unmittelbare Wechselwirkung erwarten würde, würde der I-Effekt schließlich den II-Effekt überwiegen, und es müßte zu einer Abnahme der Absorption kommen. Dieses Verhalten ist auch aus dem Bericht von Ward (10) zu erkennen: Die CMC von NDS nimmt durch wachsenden Zusatz an niedrigen Alkoholen zu. In 10 bis 20% Äthanol-Wasser-Gemisch ist das Azobenzol von einer Konzentration von etwa 10^{-4} M/l schon unlöslich und im Zustand einer Suspension mit Trübung, die mit der Zeit sich an Gefäßwand oder Boden absetzt. Aus der Absorption dieser getrübten Suspension kann man nicht mehr auf die Wechselwirkung zwischen Farbstoff und niedrigem Alkohol schließen.

Den Herren H. Okuyama und S. Saito sind wir für ihre wertvollen Diskussionen sehr dankbar. Den Firmen Kao-Seifenfabrik und Nihon-Yusi sind wir ebenfalls zu verbindlichem Dank verpflichtet für die Zurverfügungstellung der OAS.

Zusammenfassung

1. Das Mizellinnere von ionischer und nichtionischer OAS (oberflächenaktiven Substanzen) in wässerigen Lösungen wird durch Zusatz höherer Alkohole hydrophober.

2. Das Mizellinnere der ionischen OAS wird durch Elektrolytzusatz hydrophober.

3. Bei nichtionischen OAS ist der Effekt des Elektrolytzusatzes nicht bedeutend.

4. Die Mizellen nichtionischer OAS werden durch Äthanolzusatz aufgeweitet, gequollen.

5. In Lösungen ionischer OAS werden die Mizellen mit Äthanolzusatz zunächst kompakter; aber sie quellen wieder mit zunehmender Alkoholmenge.

Schrifttum

1) Hutchinson, E., Z. physik. Chem. NF **2**, 363 (1954).
2) Debye, P., J. Phys. Chem. **53**, 1 (1949).
3) Stearns, R. S., H. Oppenheimer, E. Simon and W. D. Harkins, J. Chem. Phys. **15**, 496 (1947).
4) McBain, M. E. L. and E. Hutchinson, Solubilization, p. 85 (New York 1955).
5) Hartley, G. S. and D. F. Runnicles, Proc. Roy. Soc. **A 168**, 420 (1938).
6) Abbott, A. P. and H. V. Tartar, J. Phys. Chem. **59**, 1193 (1955).
7) Stigter, D., R. J. Williams and K. J. Mysels, ibid. **59**, 330 (1955).
8) Kolthoff, I. M. and W. Stricks, ibid. **53**, 424 (1949).
9) Klevens, H. B., J. Am. Chem. Soc. **72**, 3581 (1950).
10) Ward, A. F. H., Proc. Roy. Soc. **A 176**, 412 (1940).
11) Sata, N., S. Saito and H. Sasaki, Kolloid-Tagung in Nagoya Japan, 5.–6. Nov. 1955.
12) Sasaki, H., H. Okuyama und S. Saito, Bull. Chem. Soc. Japan **29**, 752 (1956).
13) Doscher, T. M., G. E. Myers and D. C. Atkins, J. Colloid Sci. **6**, 223 (1951).
14) Tartar, H. V., J. Phys. Chem. **59**, 1195 (1955).
15) Ralston, A. W. and C. W. Hoerr, J. Am. Chem. Soc. **68**, 2460 (1946).

From the Agronomy Department, Cornell University Ithaca, N. Y. (USA)

Conductometric Titration of Acid Montmorillonite Suspensions

By B. P. Warkentin

With 2 figures

(Received January 19, 1957)

Conductometric titration procedures have often been used in investigating acid clays (eg. 1,4), but in some cases the interpretation of the shape of the curves was difficult. In this study the model for clay particles provided by the electrochemical diffuse double-layer theory (6) is used to predict the differences in titration curves obtained with monovalent and with divalent bases.

The specific conductance of a solution is proportional to the mobilities of the ions in solution. For a completely ionized salt in solutions sufficiently dilute to prevent appreciable Debye-Hückel interaction between ions the specific conductance is, therefore, proportional to concentration. The ionic mobilities of hydrogen and hydroxyl are several times greater than those of the metal cations. Therefore, in neutralization of a strong acid by a strong base, conductance decreases as hydrogen is replaced by the metal ion and then increases due to the hydroxide added beyond the equivalence point.

In clay suspensions, the conductance rises from a part due to diffuse layer ions, part due to free electrolyte, and a part due clay particles. The number, specific charge, nd mobility of each member of these fracons determine the contribution to conductnce. During neutralization free electrolytes riginally present as acids are converted to alts, and the specific conductance due to his free electrolyte would decrease. The onductance contribution from the clay articles should remain nearly constant uring titration except for changes in mobily due to interaction with electrolytes resent. Separation of the total conductance to its components is difficult because of nteractions between these components.

The major changes during titration in clay uspensions at low free electrolyte concenations involve replacement of cations in the ffuse ion layer surrounding the particle by dded cations. When a clay suspension conucts an electric current there must be a hearing zone in the diffuse layer near the ay surface as the negative clay particle and e positive ions move in opposite directions. ons nearer the clay surface would have a wer relative mobility and make a smaller ontribution to conductance than would ns further from the surface. Cations totally side the shearing zone would make a gative contribution, since they decrease e effective charge and hence the mobility the clay particle. If a H-montmorillonite titrated with NaOH the decrease in specific nductance would be linearly proportional the amount of base added if, at any ecified degree of neutralization, the ratio Na:H is constant at all points throughout e diffuse ion layer. In the absence of specific lsorption forces double layer theory predicts distribution determined by valence of ions, d this constant ratio of Na:H would be pected. In titration with a polyvalent base ch as $Ba(OH)_2$ double layer theory predicts non-linear neutralization curve because the tio Ba:H at any specified degree of neutralation would increase with decreasing disnce from the clay surface. Qualitatively, e first increments of barium would replace drogen from the region near the clay rface; the last increments of barium would place the more mobile hydrogen at the riphery of the double layer. The conductce, therefore, decreases slowly at first and ore rapidly near the equivalence point. As e divalent ion replaces the monovalent ion e extension of the diffuse layer from the particle surface also decreases, causing a further decrease in average mobility of the ions and in the specific conductance of the suspension.

These considerations can be modified by various additional factors influencing the shape of the titration curve, eg. specific chemical interaction between a suspension component and the base added, variation of the electrical properties of the suspension such as decreasing the dielectric constant by additions of alcohol, or a large dilution factor during titration all modify the shape of the titration curve.

Experimental Methods

A H-montmorillonite was prepared by percolating a 1 per cent suspension containing particles of less than 0.2 μ equivalent settling diameter separated from Volclay Wyoming bentonite through a column containing hydrogen saturated exchange resin. A 50 cc. sample of 1 per cent aqueous suspension, stirred continuously with a magnetic stirrer, was titrated with 0.1 N base. A dipping conductivity cell with a cell constant $k = 0.283$ was used with an AC conductivity bridge. Resistance readings were recorded when the resistance had been constant for several minutes. The temperature did not change more than 0.5°C during titration, but no attempt was made to carry out all titrations at the same temperature.

The 1 per cent clay suspension contained about $2 \cdot 10^{-3}$ M free electrolyte which was converted to acid during resin exchange. This was about 20 per cent of the concentration of exchangeable ions, but since the experiments were designed to study the characteristics of conductometric titration curves and not to determine cation exchange capacity of the clay, no attempt was made to remove this free electrolyte from the majority of the samples.

Conductometric Titration Results

Figure 1 shows the conductometric titration curve of H-montmorillonite titrated with NaOH within 2 hours after preparation of the clay by exchange in the resin column. Except from 0 to 0.2 me NaOH, where neutralization of the free electrolyte apparently influenced the conductivity, the conductance decreased linearly with increasing degree of neutralization. Linearity within experimental error confirmed that at any degree of neutralization the ratio Na:H was equal at all points in the diffuse ion layer. This was predicted from the double layer theory on the assumption that no preferential adsorption of either ion occurred. In the vicinity of the endpoint the measured points did not fall on the intersecting straight lines due to small amounts of aluminum present. The increasing conductance branch of the titration curve had nearly the same slope as the NaOH dilution line, indicating that little

solubilization of charged components of the clay or interaction of the clay with added base occurred.

The $Ba(OH)_2$ neutralization curve in figure 2 shows the increasing negative slope with increasing degree of neutralization which was predicted on the basis of the

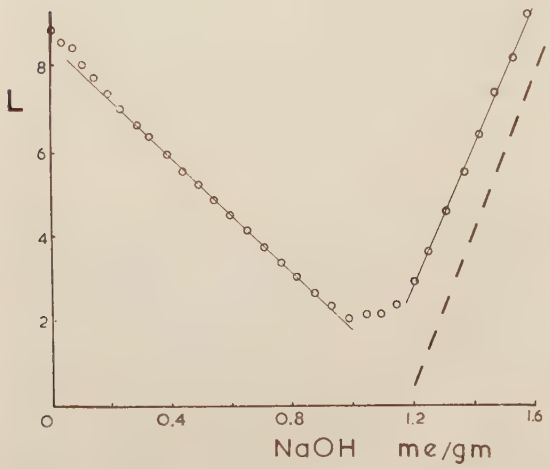


Fig. 1. Specific conductance ($L \times 10^{-4}$ ohm^{-1} cm^{-1}) during neutralization of a 1% suspension of H-montmorillonite 2 hours after preparation. The broken line indicates the slope of the conductance during NaOH dilution

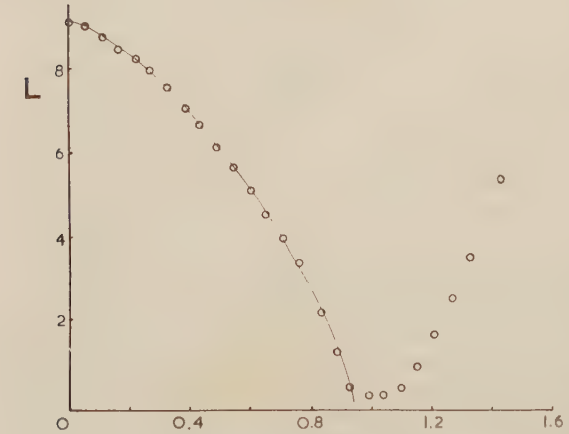


Fig. 2. Specific conductance ($L \times 10^{-4}$ ohm^{-1} cm^{-1}) during neutralization of a 1% suspension of H-montmorillonite with a divalent base

diffuse double layer theory. The first increments of $Ba(OH)_2$ decreased the specific conductance of the suspension less than did the last increments before the equivalence point. The linear portion of the titration curve just before the equivalence point is again due to aluminum present as exchangeable ion in the H-montmorillonite.

Several recent studies (2, 3, 5) have shown that aluminum accumulates in freshly prepared H-clays and in a short time may become the dominant exchangeable ion. Low (3) has shown how the conductance of this aluminum changes during neutralization. On the basis of his results it is evident that the equivalence point for both the monovalent base in figure 1 and the divalent base in figure 2 is the intersection of the short portion of almost constant conductance with the increasing conductance branch. When the shape of the titration curves and the presence of aluminum is taken into account the exchange capacities determined by conductometric titration would be the same whether a monovalent or a divalent base were used.

Acknowledgment

The research conducted in connection with this paper was supported in part by funds from Regional Research Project NE-11 under the provisions of section 9b3 of the Research and Marketing Act of 1946.

Summary

It was shown from the model for the clay particle given by the diffuse double layer theory that the neutralization branch of the conductometric neutralization curve of an acid clay suspension with a monovalent base would be linear, but with a divalent base it would be a curve with an increasing negative slope. This was experimentally confirmed for H-montmorillonite. Consideration of this fact and of the presence of aluminum in the acid clays shows that the cation exchange capacity of clay determined by conductometric titration would be the same for a divalent as for a monovalent base.

Zusammenfassung

Es wurde am Modell für Tonteilchen mit diffuser Doppelschicht theoretisch gezeigt, daß der Neutralisationszweig der konduktometrischen Neutralisationskurve einer sauren Tonsuspension mit einer einwertigen Base linear sein sollte, mit zweiwertigen Basen jedoch sollten Kurven mit steigender negativer Neigung resultieren. Dies wurde experimentell für Wasserstoff-Montmorillonite bestätigt. Berücksichtigung dieser Tatsache und der Gegenwart von Aluminium in sauren Tonen zeigt, daß die Kation-Austauschkapazität von Ton bestimmt durch konduktometrische Titration dieselbe für zweiwertige wie für einwertige Basen sein würde.

References

1. Fischbeck, K. and E. Messmer, Z. Anorg. Chem. **274**, 1 (1953).
2. Harward, M. E. and N. T. Coleman, Soil Sci. **78**, 181 (1954).
3. Low, P. F., Soil Sci. Soc. Amer. Proc. **19**, 135 (1955).
4. Mukherjee, J. N. and R. P. Mitra, Indian J. Agric. Sci. **12**, 433 (1942).
5. Schofield, R. K., J. Soil Sci. **1**, 1 (1949).
6. Verwey, E. J. W. and J. Th. G. Overbeek, Theory of the Stability of Lyophobic Colloids (Amsterdam 1948).

Aus dem Labor für Hochpolymere am Physikalisch-chemischen Institut der Philipps-Universität Marburg/L.

Hystereseerscheinungen bei Spreitungsmessungen als Fällungsproblem

Von F. Krum

Mit 8 Abbildungen in 15 Einzeldarstellungen (Eingegangen am 9. Februar 1957)

inleitung

Über das Hystereseverhalten gespreiteter ionomolekularer Filme wurde früher einehend berichtet (1, 2, 3, 4). Einige Erscheiungen können jedoch unter einem anderen esichtspunkt mit inzwischen ergänztem laterial erneut diskutiert werden. Gewisse eobachtungen bei Spreitungsarbeiten legen ahe, daß zwischen der Kompression einer ionomolekularen Schicht und der Fällung elöster Substanzen durch ein Nichtlösungsittel gewisse Parallelen gesetzt werden önnen.

Es seien diese beiden Verfahren, den Verilungszustand geeigneter Substanzen zu erändern, nebeneinander gestellt:

Das Ausfällen makromolekularer Subanzen erfolgt aus der Lösung durch Zuabe eines Nichtlösungs- oder Fällungsittels. Liegt der hochpolymere Stoff in einer nreichend breiten Molekulargewichtsverteiing vor, dann tritt die Fällung als Fraktioierung auf, d. h. die größten Moleküle präpitieren gewöhnlich zuerst[1]). Der Fällungsstand läßt sich in Abhängigkeit von der onzentration des zugegebenen Nichtlösungsittels z. B. durch Messung der Lichtstreuig fortlaufend kontrollieren.

Die Spreitung eines makromolekularen toffes erfolgt aus einem flüchtigen Lösungsittel ($\sim 5 \cdot 10^{-3}$ g/100 cm³) in eine Grenzäche, z. B. Wasser–Luft. Auf jede Verderung der verfügbaren Molekülfläche A agiert die Monoschicht durch Änderung des berflächenschubes F, der sich kontinuierh registrieren läßt und aus dem (zusamen mit der gleichzeitig beobachteten Molekülfläche A) ebenfalls Schlüsse auf den Zuand der gespreiteten Substanz gezogen erden können.

xperimentelle Hinweise

Eigentümliche Erfahrungen bei der Spreing Hochpolymerer geben Anlaß zu einem ergleich mit Fällungserscheinungen:

1. Eingeschaltete zyklische Verformungen bei Spreitungsmessungen zwingen zur Einordnung des untersuchten Stoffes in eine von zwei Gruppen. Man findet

a) Substanzen, die reversible Verformbarkeit zeigen; d. h. die Hystereseschleifen fallen in den Kurvenverlauf. ([Ölsäure], Polyvinylacetat, Polyvinyläthyläther, Polyacrylsäureäthylester) Abb. 1.

b) Substanzen, die irreversible Verformbarkeit zeigen; d. h. die Hystereseschleifen

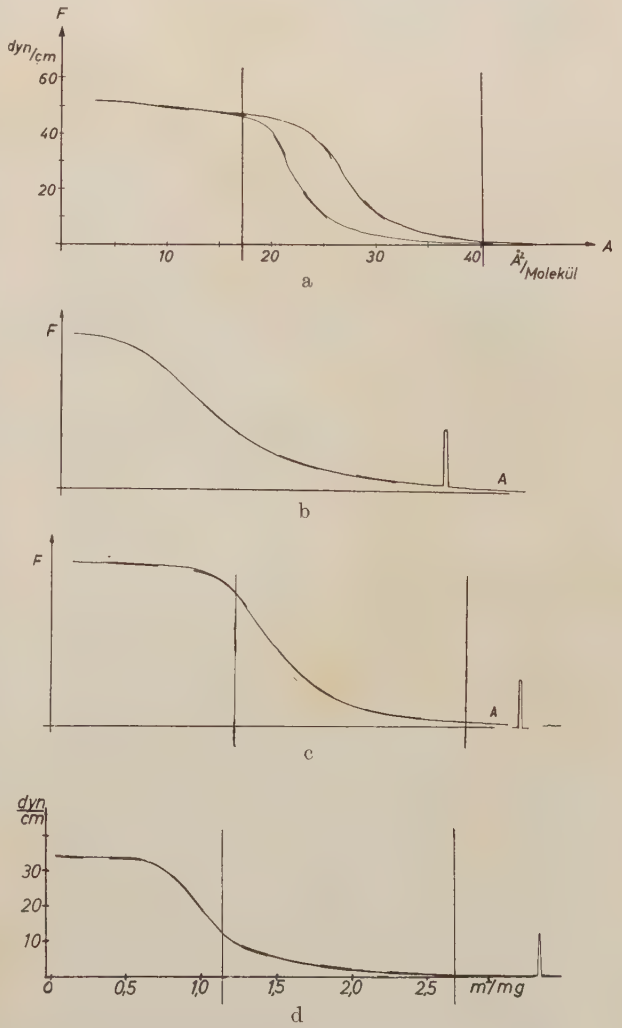


Abb. 1. Schubflächenisothermen reversibel verformbarer Substanzen: a) Ölsäure – b) Polyvinylacetat – c) Polyvinyläthyläther – d) Polyacrylsäureäthylester

[1]) Auch der umgekehrte Vorgang ist möglich: uart, Physik der Hochpolymeren II, S. 219 (Berlin–ttingen–Heidelberg 1955).

umfassen im F/A-Diagramm eine mehr oder weniger große Fläche. (Polystyrol, Polyamid) Abb. 2.

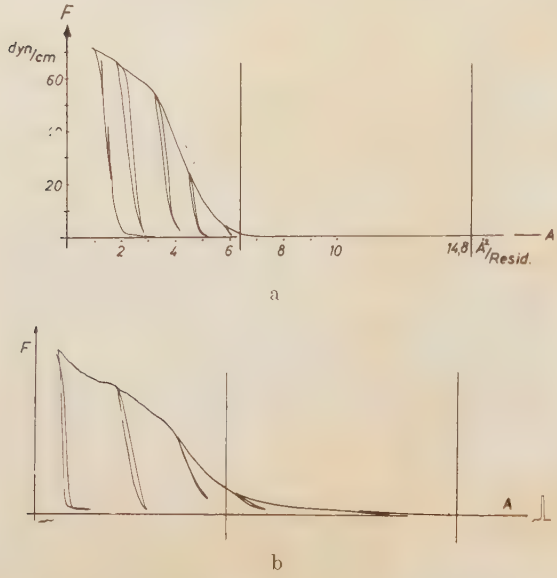


Abb. 2. Schubflächenisothermen irreversibel verformbarer Substanzen: a) Polystyrol – b) Polyamid

c) Es können auch beide Eigenschaften bei derselben Substanz nacheinander auftreten ([Stearinsäure], Polymethylmethacrylat, Acryl-Styrol-Mischpolymerisat, in bedingter Form bei Mischfilmen Polyvinylacetat-Polystyrol) Abb. 3.

2. Auf elektronenmikroskopischen Aufnahmen (5) von auf Blenden übertragenen Oberflächenfilmen des Polystyrols erkennt man bei geeigneten Oberflächenkonzentrationen Perlschnuranordnungen. Einzelne kugelige Makromoleküle haben sich zu verschieden langen Ketten zusammengeschlossen (Sekundäraggregate). Abb. 4.

Gegenüber diesen Effekten stehen die Beobachtungen von Hastings, Ovenall und Peaker (6). Sie fällten mit Methanol als Nichtlösungsmittel Polystyrol ($M = 400\,000$) aus der Lösung ($4 \cdot 10^{-3}$ g/100 cm³!). Lichtstreuungsmessungen während der Fällung zeigen, daß bei kleinen Methanolkonzentrationen kugelige Partikel vorliegen, während mit zunehmender Konzentration lineare Aggregate auftreten. Mit anderen Worten: die Dissymmetriekurven der Winkelstreuung für verschiedene Streuwinkel liegen zunächst auf der theoretischen Kurve für sphärische Teilchen und nähern sich mit weiterer Zugabe von Methanol dem Charakter der theoretischen Dissymmetriekurve für lange Stäbchen, Abb. 5. Tatsächlich zeigen elektronenmikroskopische Aufnahmen (Abb. 6), welche mit Material aus dem Bereich höherer Methanolkonzentrationen hergestellt wurden, Perlschnuranordnungen ähnlich wie in Abb. 4, die aus Spreitungsmessungen stammt[2]).

Vergleich zwischen Spreitung und Fällung

Sowohl vor dem Fällen als auch vor dem Spreiten soll die Lösung der zu untersuchen-

[2]) Damit entfällt für diesen Fall der Einwand von Fessler (7), daß beobachtete Perlschnuranordnungen bei elektronenmikroskopischen Aufnahmen oft auf einer ungerechtfertigten, subjektiven Bereitwilligkeit des Auges beruhen.

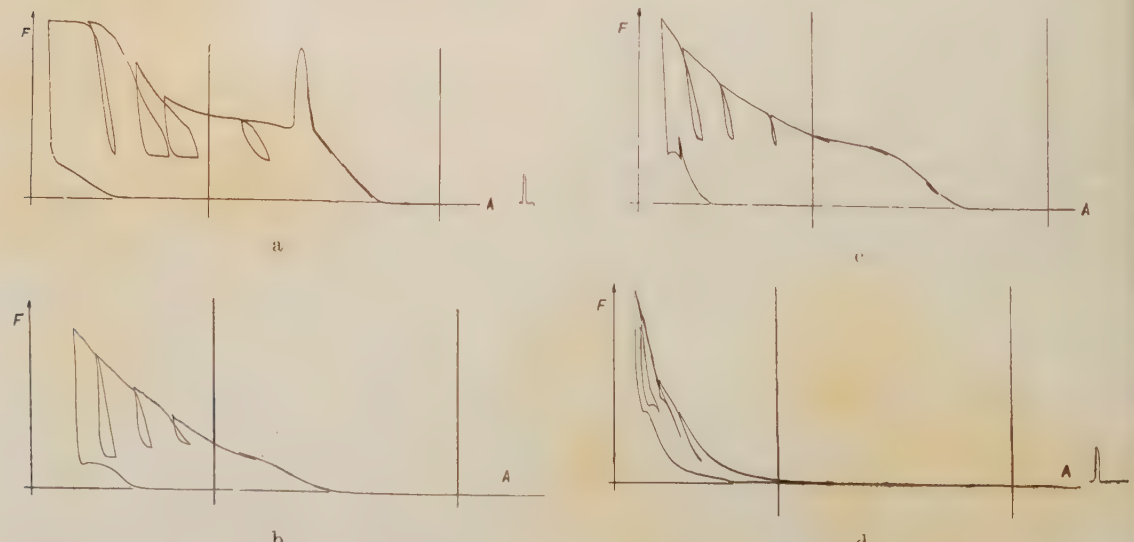
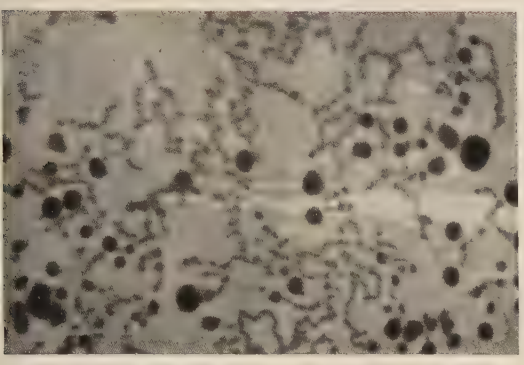
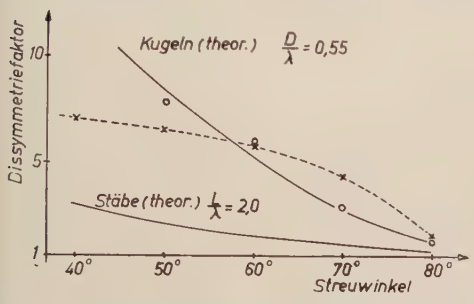


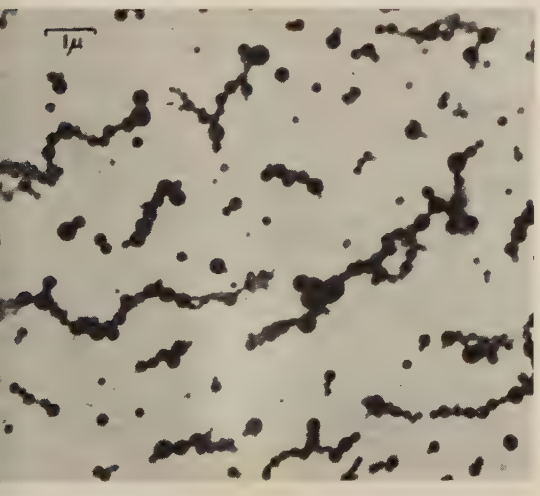
Abb. 3. Schubflächenkurven mit gemischter Verformbarkeit: a) Stearinsäure – b) Polymethylmethacrylat – c) 42%-Acryl-Styrol-Mischpolymerisat d) 18%-Polyvinylacetat-Polystyrolmischfilm



bb. 4. Elektronenoptische Aufnahme eines übertragenen Polystyroloberflächenfilmes (5)



bb. 5. Lichtstreuung bei der Fällung von Polystyrol). Experimentelle und theoretische Dissymmetrieurven für kleine (o) und große (x) Nichtlösungsmittelkonzentrationen.



bb. 6. Elektronenoptische Aufnahme von gefälltem olystyrol (6). Perlenketten ähnlich denen in Abb. 4

en Substanz zur maximalen Feinverteilung ühren. Zugabe eines Nichtlösungsmittels ührt bei der Fällung zu steigender Störung er Solvatation durch das Lösungsmittel. ie gelösten Moleküle treten in Wechselirkung miteinander. Dieser Vorgang geht bei der Spreitung in zwei Schritten vor sich: Beim Verflüchtigen des Lösungsmittels und bei der Kompression der gespreiteten Schicht. Beim Verflüchtigen des Lösungsmittels wird die Konzentration der Lösung erhöht; die gelösten Moleküle können schon während des eigentlichen Spreitungsvorganges gelegentlich miteinander in Berührung kommen, wie es die Beobachtungen von Hastings, Ovenall und Peaker wahrscheinlich machen. Die gespreitete Substanz mag aber noch immer in einer hohen Feinverteilung auf der Wasseroberfläche vorliegen. Dann übernimmt beim Spreiten die Wasseroberfläche die Rolle des Nichtlösungsmittels beim Fällen. Wie dort die Nichtlösungsmittelkonzentration beschreibt hier die Oberflächenkonzentration $1/A$ (g gespreitete Substanz pro cm² Wasseroberfläche) den Verteilungszustand. Erhöhen der Oberflächenkonzentration (Verringern der verfügbaren Molekülfläche A) führt zu weiterer Wechselwirkung der gespreiteten Moleküle.

Bei hinreichender Anziehungsenergie kommt es nun sowohl bei der Fällung als auch beim Komprimieren eines Oberflächenfilmes zur Bildung von beständigen Aggregaten. Überhaupt bestimmt in kolloiden Systemen die Anziehungsenergie zwischen zwei Teilchen die Wahrscheinlichkeit der Aggregatbildung und damit die Aggregatgröße[3]). Dies läßt sich bei der Fällung z. B. durch die Lichtstreuung messend verfolgen und bei der Spreitung durch Untersuchung des Hystereseverhaltens wenigstens qualitativ ersehen.

Diskussion im Hinblick auf Spreitungsmessungen

Man sieht aus den Abb. 1–3, daß man drei verschiedene Formen von Hystereseschleifen berücksichtigen muß (s. Abb. 7). Die Form 7d soll nicht berücksichtigt werden, weil man ohne weiteres nicht entscheiden kann, ob sie bei einem längeren Expansionsteil des Zyklus in die Form 7b oder 7c übergehen würde.

Die Form 7a weist die Aggregatbildung bei Kompression der Monoschicht als vollkommen reversibel aus[3]). Beispiele in Abb. 1. (Auf gewisse Besonderheiten bei der Ölsäure soll hier nicht eingegangen werden; siehe dazu (5)]. Die Form 7c wird über den ganzen Flächenbereich nur bei Polystyrol beobachtet, Abb. 2. Die Anziehungsenergie der Teilchen ist also hier besonders groß, bzw. ist

[3]) Vgl. Diskussionsbemerkung J. Stauff zu Vortrag Th. G. F. Schoon, Kolloid-Z. **146**, 77 (1956).

Wasser als Substrat für Polystyrol ein besonders gutes „Nichtlösungsmittel". Aus der Form 7b liest man gemischte Verhältnisse ab, d. h. neben aggregiertem Material müssen noch ursprüngliche Teilchen vorhanden sein,

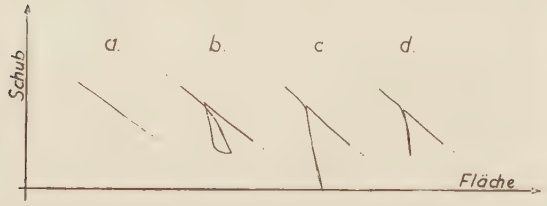


Abb. 7. Verschiedene Formen von Hystereseschleifen a) reversible – b) gemischte – c) irreversible Verformbarkeit – d) nicht ausgefahrene Schleife

die einen Oberflächenschub F entsprechend der Definition

$$F = \Delta\sigma = \sigma - \sigma' \qquad [1]$$

bewirken. (σ = Oberflächenspannung der reinen Wasseroberfläche und σ' = Oberflächenspannung der filmbedeckten Wasseroberfläche mit σ' = Funktion der Oberflächenkonzentration $1/A$). Am Beispiel des Polymethylmethacrylats soll dies näher erläutert werden. Die Abb. 8 zeigt schematisch das F/A-Diagramm von Polymethylmethacrylat. Es liegt nahe, die Unterkante der Hystereseschleifen zu verbinden (gestrichelte Linie) und damit die Fläche unter der F/A-Isotherme in zwei Gebiete I und II aufzuteilen. Die maximale Schubhöhe des Gebietes I dürfte einem Aggregationspunkt der einfachen Molekülpackung entsprechen, der danach verschieden vom sog. Dichtpunkt wäre. Damit sollte auch der höchstens erreichbare Wert des Oberflächenschubes F nach seiner Definition [1] festgelegt sein: Größte Oberflächenkonzentration. Der weitere Anstieg des Schubes über den Aggregationspunkt hinaus kann nur dem mechanischen Schub des irreversibel aggregierten Anteils der Filmsubstanz zugesprochen werden. Es addieren sich also jenseits des Aggregationspunktes der Schub der noch oberflächenaktiven „ungefällten" Moleküle und der mechanische Schub der bereits „ausgefällten" Substanz. Im Gebiet irreversibler Hysteresen wird das aggregierte Material bei Expansion an einigen Stellen aufgerissen und trägt nicht mehr zum Schub bei. Die gestrichelte Linie in Abb. 8 fällt in dem Maße bis auf $F \to 0$ ab, wie die Filmsubstanz an noch oberflächenaktivem Material ärmer wird.

Aus dem Gesagten lassen sich nun die Verhältnisse bei anderen gespreiteten Substanzen diskutieren.

Bei Polystyrol reichen die irreversiblen Hysteresen von vornherein bis auf die Flä-

Abb. 8. Schematisches F A-Diagramm von Polymethylmethacrylat. Der Schub F setzt sich aus zwei Anteilen zusammen, von denen nur I der oberflächenaktiven Komponente entspricht

chenachse ($F = 0$) herunter (Fall 7c) und lassen so überhaupt keine oberflächenaktive Komponente I erkennen, was aus der chemischen Konstitution leicht verständlich ist. Bei der Stearinsäure zeigt die Verbindungslinie der Hysteresenunterkante einen horizontalen Verlauf, während sich bei den im Charakter der Hysteresen vergleichbaren Hochpolymeren ein Absinken zu kleinen Flächen und niedrigen Drucken hin ergibt, bis nahezu alles „ausgefallen" ist.

Ob dieser Unterschied von der monodispersen Eigenschaft der Niedermolekularen einerseits und der polydispersen der Hochpolymeren andererseits herrührt (wie bei der Fällung), kann aus dem Vorliegenden nicht behauptet werden. Auch sollte ja der hauptsächlich dem Verständnis dienende Vergleich zwischen Spreitung und Fällung nicht überzogen werden. Jedoch kann man daran erinnern, daß man Stearinsäure nicht nur aus der Lösung, sondern auch, wenngleich nur beschränkt, aus dem festen Zustand (bulk-state) spreiten kann. Danach sollte die horizontale Linie bei der Stearinsäure dem Gleichgewichtsschub zwischen festem Zustand und Oberflächenfilm entsprechen, was man auch unter geeigneten Bedingungen bei Kampfer finden müßte.

Offen bleibt, wie weit die Perlenschnuraggregation des Polystyrols bei höheren Dichten des „gefällten" Materials erhalten bleibt. Daß Aggregationen auch in den festen Zustand übernommen werden können, ist in einigen Fällen gesichert. K. Hess (8) wies für Polyvinylalkoholfäden nach, daß sie sich kettenartig aus kugeligen Primärteilchen zusammensetzen. Th. G. F. Schoon (9) berichtet dagegen vom festen Kautschuk sphärische Sekundäraggregation.

Hat einerseits die Fällung zur Deutung von ysteresseeffekten bei der Spreitung beitragen, so stellt sich nun die Frage zur Diskussion, ob umgekehrt bei der Fällung (indem man entsprechende Bedingungen herstellt) auch Hystereseerscheinungen beobachtet werden können.

Ich danke Herrn Prof. Dr. F. H. Müller ür Anregung und Diskussionen, der Deutchen Forschungsgemeinschaft für Unterstützung.

Zusammenfassung

Bei der Einordnung von Spreitungsvorgängen in nen allgemeineren Zusammenhang wird gewöhnlich uf die Analogie zu den Druck-Volumenbeziehungen bei asen hingewiesen. Hystereseerscheinungen bei Spreiungsmessungen weisen jedoch auch auf Parallelen zu flüssigen Systemen hin und ergänzen somit das Bild von der Spreitung als Grenzflächenphänomen. Anlaß gibt hierzu die Fällung makromolekularer Substanzen in Verbindung mit Lichtstreuungsmessungen. Die Kompression monomolekularer Schichten ist mit der Aggregatbildung bei der Fällung vergleichbar und wird in einigen Beispielen diskutiert.

Schrifttum

1) Dervichian, D. G., Kolloid-Z. **126**, 15 (1952).
2) Müller, F. H. und K. Huff, Kolloid-Z. **129**, 49 (1952).
3) Müller, F. H., Z. Elektrochem. **59**, 312 (1955).
4) Huff, K., Diplomarbeit (Marburg 1954).
5) Krum, F., Diplomarbeit (Marburg 1956).
6) Hastings, G. W., D. W. Ovenall und F. W. Peaker, Nature **177**, 1091 (1956).
7) Fessler, J. H., Nature **177**, 439 (1956).
8) Hess, K., J. Colloid Sci., Suppl. **1**, 135 (1954).
9) Schoon, Th. G. F., Kolloid-Z. **146**, 75 (1956).

Aus dem Ospedale Maggiore Triest (Italien)

Über Perkussionsbruchfiguren in trockenen Schichten Polyvinylpyrrolidons in Glas- und Glimmerplättchen

Von Carlo Koch

Mit 24 Abbildungen

(Eingegangen am 11. Mai 1956)

inleitung

In dieser Zeitschrift habe ich in einer prorammatischen Mitteilung über Austrockungssprünge in trockenen Schichten hochnolekularer Flüssigkeiten berichtet [C. Koch, **45**, 7 (1956)] und, die dort veröffentlichten Beobachtungen ergänzend, eigentümliche Doppelgebilde und wesensgleiche periodiche Erscheinungen in diesen Schichten aufezeigt (C. Koch, **151**, 62, 1957). Perkusionsbruchversuche an den im Titel erwähnen Substraten haben bemerkenswerte, ebenalls den periodischen Erscheinungen zueordnete Befunde gezeitigt, über welche in ieser Mitteilung berichtet werden soll. Diese Befunde sind der Deutung der Feinstruktur ieser Schichten und Plättchen zuträglich, enn sie auch mit einfachen Mitteln am ichtmikroskop erhoben worden sind. Ich möchte nicht mit Sicherheit behaupten, daß eine der hier anzuführenden Beobachtungen isher veröffentlicht worden war: Dazu mußte mir das technologische Schrifttum twa der Glas- und Lackindustrie und die inschlägige Patentliteratur zur Verfügung tehen. Dies ist nun nicht der Fall. Einige egative Stichproben haben mich veranlaßt, ie Beobachtungen an Perkussionsbruchguren zu veröffentlichen, in der Hoffnung, aß ein Teil derselben als neu angesprochen erden könne.

Material und Technik

Zu diesen Untersuchungen dienten mir:

A. trockene, etwa 0,06 mm dicke Schichten 10–30% Polyvinylpyrrolidonlösung,

B. Deckgläschen von 0,15–0,2 mm Dicke,

C. Glimmerplättchen des Handels, etwa 0,2 mm dick.

Die Schicht der hochmolekularen Flüssigkeit wurde nach den in meiner oben erwähnten Mitteilung angegebenen Regeln an Glasplatten angetrocknet. Die Deckgläschen wurden auf ein Tragglas mittels einer dünnsten Schicht Kanadabalsams aufgekittet. Auch habe ich Deckgläschen über einer Spiritusflamme erhitzt und rasch in Eisschmelzwasser eingetaucht, um die so entstandenen Bruchlinien zu studieren. Um Preßbruchfiguren im Glas zu erhalten, habe ich Deckgläschen einem Radiergummi aufgelegt und mit einem stumpfen Instrument (Glasstäbchen) angepreßt.

Zu Perkussionsversuchen an Glasplättchen bediente ich mich einer Zupfnadel, wie diese zu histologischen Zwecken verwendet wird. Diese Nadel wurde mit freier Hand geführt und senkrecht zur Plattenfläche aufgestoßen. Zu Perkussionsversuchen an Substrat A und C habe ich mir ein kleinhammerförmiges Instrument hergestellt, in dessen Klopffläche eine Nähnadel so eingespannt wurde, daß deren Spitze die genannte Fläche um 1 mm überragte. Auch wurden zu einigen Versuchen zwei eingespannte Nadeln verwendet, welche in einer gegenseitigen Entfernung von 1 mm festgeklemmt wurden. Substrat A und C wurde beklopft, indem das genannte Instrument leicht angehoben und fallen gelassen wurde. Nach einiger Übung gelingt es, eine Durchlöcherung der Schichten oder Plättchen zu vermeiden. Schließlich habe ich Substrat A und B, d. h. abgehobene Schichten von angetrockneten Polyvinylpyrrolidonlösungen und Glasplättchen zwischen zwei breite Pinzetten gefaßt und nach Art einer Oblate gebrochen, um die Bruchflächen unter dem Mikroskop untersuchen zu

können. Zu diesem Behufe wurden die kleinen Splitter mittels Acetonkitt an die Spitze eines dünnen Glasstabes angeklebt, und zwar so, daß die Bruchfläche der Frontlinse zugewendet wurde.

Beschreibung der mikroskopischen Befunde und Anmerkungen

Der hier zu beschreibende Vorrat mikroskopischer Beobachtungen und Aufnahmen ist, den herangezogenen Substraten entsprechend, in drei Hauptabschnitte gegliedert:

A. Befunde an trockenen Polyvinylpyrrolidonschichten

Abb. 1 (Polyvinylpyrrolidon 20%, Vergr. 45×) zeigt zwei Bruchfiguren verschiedener Größe. Die Perkussionsstellen sind in beiden erkenntlich, die Sprengsplitter absichtlich im Präparat belassen. Der herz- oder schmetterlingsförmige Umriß dieser Bruchfiguren ist als typisch zu bezeichnen und kehrt in fast allen Figuren dieses Substrates wieder. Auch der die Perkussionsstelle umgebende ovale oder halbscheibenförmige „leere" Hof ist bezeichnend für Perkussionsbruchfiguren dieses Materials. Dieser leere, d. h. strukturlose Hof ist nicht etwa ein Loch in der Schicht, sondern Ausdruck einer „räumlichen Latenz" des Perkussionseffektes. Doch darüber später. Die Struktur der Lamelle ist, soweit im Lichtmikroskop zu ersehen, im Bereiche dieses Hofes nicht verändert. Randwärts, durch eine feinste radierte Strichelung vorangezeigt, eine dichte, besonders im rechten unteren Quadranten deutliche radiäre Schraffierung, welche „herzohrenwärts" sich vergröbert und in eine Zone übergeht, die ein asbestartiges Relief zeigt, dessen Fasern bogenförmig randwärts konvex verlaufen. Den eben erwähnten ähnliche asbestartige Bildungen habe ich in gedehnten, dann erstarrten Glasflüssen beobachtet. Die kleinere, in derselben Abbildung sichtbare Bruchfigur zeigt neben der als typisch erwähnten Schmetterlingsform und der nicht durchgreifenden Perkussionsstelle den strukturfreien Hof und randwärts in konzentrischer Anordnung unten eine doppelte, oben eine einfache Reihe radiärer kurzer Strichelung. Die als Kreisteile sichtbaren dunklen Linien stellen Bruchsprünge dar.

Abb. 2 (Polyvinylpyrrolidon 5%, Vergr. 45×) stellt eine Bruchfigur dar, bei welcher am Boden des Perkussionskonus, als Zeichen nicht durchgreifenden kraterförmigen Defektes, ein als granuliertes Häutchen erscheinendes dünnes Plättchen zu sehen ist. Der strukturlose Hof ist von radiären Bildungen begrenzt, welche zum Teil doppelt konturiert, an ihrer Basis wurzel- oder quastenförmig verzweigt erscheinen. Nach oben und nach unten von dem Perkussionskrater sind schmalflügelförmige Bildungen zu sehen, welche Spaltflächen in einer von den übrigen, die Bruchfigur bildenden Erscheinungen verschiedenen Schicht der trockenen Lamelle gelegen sind. In der oberen eben erwähnten flügelförmigen Bildung sind ebenfalls, in einer von den übrigen verschiedenen Richtung, lange oder kürzere Strichelungsgruppierungen zu sehen.

Abb. 3 (Polyvinylpyrrolidon 5%, Vergr. 45×) zeigt ein dem vorangehenden ähnliches Bild. Ein diesmal von einer Lücke durchbrochenes Häutchen bildet den Boden des Perkussionskraters. Die Ränder dieser Lücke sind feinzackig, das Häutchen selbst unregelmäßig gestippt. Rechts ein kleiner, links ein großer strukturfreier Hof. Die bereits bekannte Schraffierung ist hier im rechten Teil der Figur besonders deutlich. Links ist die Schraffierung spärlicher und zarter und auf fünf muschelkalkförmige, in verschiedenen Lagen der trockenen Lamelle gelegenen Bruchflächen verteilt. Schließlich ist der schmalkeilförmige, nach unten links gerichtete Bruchspalt erwähnenswert.

Abb. 4 (Polyvinylpyrrolidon 10% Vergr. 45×) zeigt den fein gelappten Perkussionskraterrand, auf dem Grunde dieses Kraters ein granuliertes Häutchen, dem ein Splitterfragment aufliegt. Überschneidung zweier Bruchflächen unten im Bilde. Der strukturfreie Hof rechts von einer bogenförmig angeordneten Schraffierung umgeben, auf welche randwärts wiederum eine strukturlose Zone folgt. Einige kurze Bruchsprünge. Newtonsche Streifen im linken oberen Bruchareal. Die Breite und der gegenseitige Abstand dieser Streifen nimmt randwärts zu. Die kleinere sichelförmige Figur bedarf keiner besonderen Beschreibung, sie trägt die bereits erwähnten typischen Merkmale. Ich möchte noch erwähnen, daß in hier nicht wiedergegebenen Beobachtungen, an Stelle der Schraffierung und auch mit dieser abwechselnd, kerzenflammenförmige, zentralwärts breitere Bruchspalten vorkommen, deren Verlauf spiralig gedrillt erscheint.

Die nächstfolgenden Abbildungen zeigen Einzelheiten der Bruchfiguren bei stärkerer Vergrößerung:

Abb. 5 (Polyvinylpyrrolidon 5%, Vergr. 252×). Einige der als Strichelung oder Schraffierung bezeichneten Erscheinungen können bei stärkerer Vergrößerung in zarte nadelförmige doppelkonturierte Gebilde aufgelöst werden, welche zentralwärts, d. h. kraterwärts, eine wurzel- oder quastenförmige Aufteilung erfahren. Bemerkenswert sind die hier sehr deutlichen bajonettaufsatzartigen Unterbrechungen im Bereich dieser Gebilde. Diese Unterbrechungen entsprechen den von mir an Austrocknungssprüngen beobachteten und als Pfropf- oder Haftstellen benannten Auftreibungen.

Abb. 6 (Polyvinylpyrrolidon 5%, Vergr. 252×) zeigt eine sehr dichte, und wie bei Beobachtung des oberen Randes ersichtlich, mehrschichtige Schraffierung. Auch hier zentralwärts, meist dichotomische Verzweigungen, sowie stufenweise Unterbrechungen.

Abb. 7 (Polyvinylpyrrolidon 10%, Vergr. 45×). Diese Doppelfigur wurde durch Beklopfung der trockenen Schicht mittels der Doppelnadel (siehe Technik) erzielt; sie zeigt die bereits erwähnten typischen Merkmale. Randteile der beiden Gebilde überschneiden einander als Zeichen dafür, daß die Ausbildung der einen Bruchfigur nicht durch die Anwesenheit der anderen gestört worden war. Die beiden Bruchfiguren liegen eben in einer jeweils verschiedenen Höhe innerhalb der trokkenen Schicht, so daß eine „Interferenz" nicht erfolgt.

Abb. 8 (Polyvinylpyrrolidon 10%, Vergr. 450×). Diese Abbildung betrifft die Wiedergabe einer Bruchfläche, welche durch Abknickung der trockenen Schicht (siehe Technik) erzielt wurde. Senkrecht zu den Bruchrändern, und zwar der oberflächlichen Kante zugeordnet, gerade oder leicht bogenförmige annähernd parallele Linien mit dichotomischen Verzweigungen.

B. Befunde an Glasplättchen

a) Perkussionsbrüche

Abb. 9 (Glas, Vergr. 45×) zeigt im zentralen Abschnitt eine intensive Schwärzung durch Glassplitter, welche auch innerhalb der radiären Bruchspalten zu sehen sind. Das durch die Bruchfolgen betroffene Areal ist durch radiäre Bruchsprünge in 15 Sektoren gegliedert. Einige dieser Sektoren zeigen randwärts eine zarte, dichte, parallele radiäre Strichelung. Diese Strichelung ist mit jener an Polyvinylpyrrolidonbruchpräparaten beobachteten analog, jedoch fehlt in Glasbrüchen der an den erstgenannten beobachtete, als typisch bezeichnete leere, d. h. strukturlose Hof. Bemerkenswert an den Glasbruchpräparaten ist die annähernd konzentrische muschelartige Struktur innerhalb der einzelnen Sektoren, welche durch abwechselnd helle und dunkle bogenförmige Linien bedingt wird. Diese Linien sind zentralwärts dichter als randwärts gelagert. Ein

id dieselbe Linie (als solche ihrer Lage, Dicke und elegentlichen Verdoppelung nach kenntlich) kann zwei der mehrere Sektoren durchziehen. Sie ist jedoch nicht s kontinuierlich zu bezeichnen, sondern zeigt einen gen die radiären Bruchlinien zunehmenden Krümungsgrad, so daß diese Linien in ihrem Gesamtverlauf ache Arkaden bilden.

Abb. 10 (Glas, Vergr. 45×). Diese Abbildung zeigt ne von mir als Ferneffekt angesprochene, häufig in lasperkussionsbrüchen zu beobachtende Erscheinung. ehrere mm von der Perkussionsstelle entfernt, durch ne Bruchspalte mit dem genannten Areal verbunden, ommen solche annähernd dreieckige Gebilde zur nschauung, welche innerhalb eines stumpfen, von der ruchspalte gebildeten Winkels, in einer Zone, welche rerseits durch einen Bruchsprung begrenzt wird, eine chte Strichelung zeigen. Diese Strichelung ist derjenien im eigentlichen Bruchareal beobachteten analog.

Abb. 11 (Glas, Vergr. 45×) gibt eine Doppelfigur ieder, welche die bereits zu Abb. 9 beschriebenen erkmale zeigt. Beachtenswert erscheint die durch uschelförmige Bruchflächen bedingte Vereinigung der eiden Bruchfiguren in ein einziges Areal.

Abb. 12 (Glas, Vergr. 252×) zeigt Einzelheiten der s Strichelung oder Schraffierung bezeichneten Gebilde: e bestehen aus spieß- oder nadelförmigen Einzelelenten mit basalwärts, d. h. gegen das Zentrum der ruchfiguren gelegenen wurzelförmigen Verzweigungen. iese sind oft von der eigentlichen Nadel durch eine den bergang markierende „Haftstelle" gekennzeichnet. iese Haft- oder Pfropfstellen habe ich an anderen ıbstraten wiederholt beschrieben.

Knickungsbrüche

Abb. 13 (Glas, Vergr. 252×). Diese Figuren sind der Abb. 8 wiedergegebenen analog. Sie zeigen die an er Bruchfläche senkrecht zur Kante gerichtete Strichelng. In der oberen Halbfigur sind rechts pyramidenrmige Aussparungen, serienweise angeordnet, zu erennen.

Preßbruchfigur

Abb. 14 (Glas, Vergr. 45×). Sternfigur mit 15 Strahn. Zwischen diesen zahlreiche, ebenfalls radiär ausrichtete, zarte Bruchsprünge. Bemerkenswert ist hier e Abwesenheit von muschelförmigen Bruchflächen und richelungen.

Thermische Bruchеffekte

Diese Abbildungen (Abb. 15–17) veranschaulichen prünge, welche durch Erhitzen des Glasplättchens id rasches Auskühlen (siehe Technik) erzielt wurden. Abb. 15 (Glas, Vergr. 45×); Abb. 16 (idem); Abb. 17 dem). Die Form und der Verlauf dieser Sprünge ist on den bisher beschriebenen durchaus verschieden. iese Figuren erinnern an Aufnahmen von Blitzen oder ntladungsfunken. Sie bestehen aus einem „bevorzugn" Spaltverlauf, welcher von mehreren, einander erschneidenden Bruchlinien durchlaufen wird. Diesem ruchlinienkomplex sind, wie in Abb. 15 und 16 leicht sichtlich, feinere Sprünge zugeordnet. In Abb. 16 ist en, einem Abschnitt der Bruchlinie benachbart, eine eihe von serienweise angeordneten Punkten zu sehen. Abb. 17 zeigt innerhalb einer Ausweitung der Bruchnien quergerichtete spießförmige Gebilde.

Perkussionsbruchfiguren in Glimmerplättchen

Wie bereits angedeutet, muß zu diesen Versuchen icht perkutiert werden, so daß zwar Sprünge entehen, doch keine Lochbildung eintritt. Die Plättchen llen nicht zu dünn sein, ihre Dicke soll 0,2 mm nicht nterschreiten.

Abb. 18 (Glimmer, Vergr. 45×). In diesem Übersichtsbild ist eine Schar von 5 Bruchfiguren zu sehen. Diese sind stets sechsstrahlige Figuren, welche aus der in einem Punkt erfolgten Überkreuzung dreier Bruchlinien hervorgehen. Besonders bemerkenswert ist der mittels Kreuzstich und Visierlinie im Okular erhobene Befund, daß die in ein und derselben Platte erzeugten Bruchlinien untereinander parallel verlaufen. Übrigens ist die Parallelität der Bruchlinien, welche dieser Schar von Bruchfiguren angehören, auch aus der Abbildung zu erkennen, sowie an der nächstfolgenden Abbildung zu bestätigen. Die um den Kreuzungspunkt gruppierten Erscheinungen sind an den nächsten Abbildungen besser zu erkennen.

Abb. 19 (Glimmer, Vergr. 45×). Zwei sechsstrahlige Figuren. Die peripheren Ausläufer einiger Strahlen weichen von dem geraden Verlauf ab und sind bogenförmig oder in stumpfem Winkel abgeknickt. Die Enden sind in dünnste Fasern aufgesplittert. In der Nähe des Kreuzungspunktes sind einzelne Strahlen von einer zarten Fiederung begleitet, welche aus untereinander annähernd parallelen feinsten Linien besteht. Im Bereiche dieser Fiederung, welche mit dem zugeordneten Hauptstrahl einen peripheriewärts offenen Winkel von 2 × 30 Grad einschließt, kommen auch stärker ausgebildete Fasern vor, welche parallel zum Hauptstrahl diesen eine Strecke weit begleiten und ihn gedoppelt erscheinen lassen.

Abb. 20 (Glimmer, Vergr. 45×) zeigt einen von feinsten annähernd konzentrischen Fasern gebildeten Kreis, welcher zu dem Kreuzungspunkt exzentrisch gelegen ist. Innerhalb dieses Ringes ist eine unregelmäßige Fiederung zu sehen, deren einzelne Elemente die Ringzone überschreiten.

Abb. 21 (Glimmer, Vergr. 45×). Diese Bruchfigur ist insoferne als anomal zu bezeichnen, als die von den beiden diagonalen Bruchlinien gebildeten Gegenwinkel je 50 Grad, die restlichen je 65 Grad betragen. Der im Bilde nach oben zeigende Strahl ist eben angedeutet. Fiederung an einem Hauptstrahl deutlich, im übrigen unregelmäßig. Periphere Abknickung und Aufsplitterung an einem Hauptstrahl besonders deutlich.

Abb. 22 (Glimmer, Vergr. 45×). Diese Abbildung zeigt neben bereits beschriebenen Erscheinungen eine dem im Bilde waagrechten Hauptstrahl parallele grobe Strichelung. Eine ähnliche Strichelung ist links vom diagonalen Hauptstrahl und mit diesem parallel zu erkennen. Auf diese Weise entsteht eine rasterförmige Anordnung.

Abb. 23 (Glimmer, Vergr. 252×). Aus dieser Abbildung ist zu ersehen, daß sich die je einem benachbarten Hauptstrahl zugeordnete Fiederungen überkreuzen können. Dies ist ein Zeichen dafür, daß sich die betreffenden Fiedergruppen in verschiedenen Lagen des Glimmerplättchens befinden. In der Aufsicht ist diese Anordnung als Gitterfigur zu bezeichnen.

Abb. 24 (Glimmer, Vergr. 45×). An der rechts unten im Bilde ersichtlichen Figur kommt eine Art „Sechserring" zur Anschauung, dessen Seiten von Sprüngen gebildet werden, welche den hier rudimentär angebildeten Hauptstrahlen parallel verlaufen. Die Lage dieser letztgenannten Linien bildet hier eine „inverse" Fiederung, indem der von diesen gebildete Winkel gegen den Kreuzungspunkt offen ist.

Deutung der mikroskopischen Befunde

Zur Deutung der in dieser Mitteilung beschriebenen Bruchfiguren sind folgende typische Erscheinungen zu berücksichtigen:

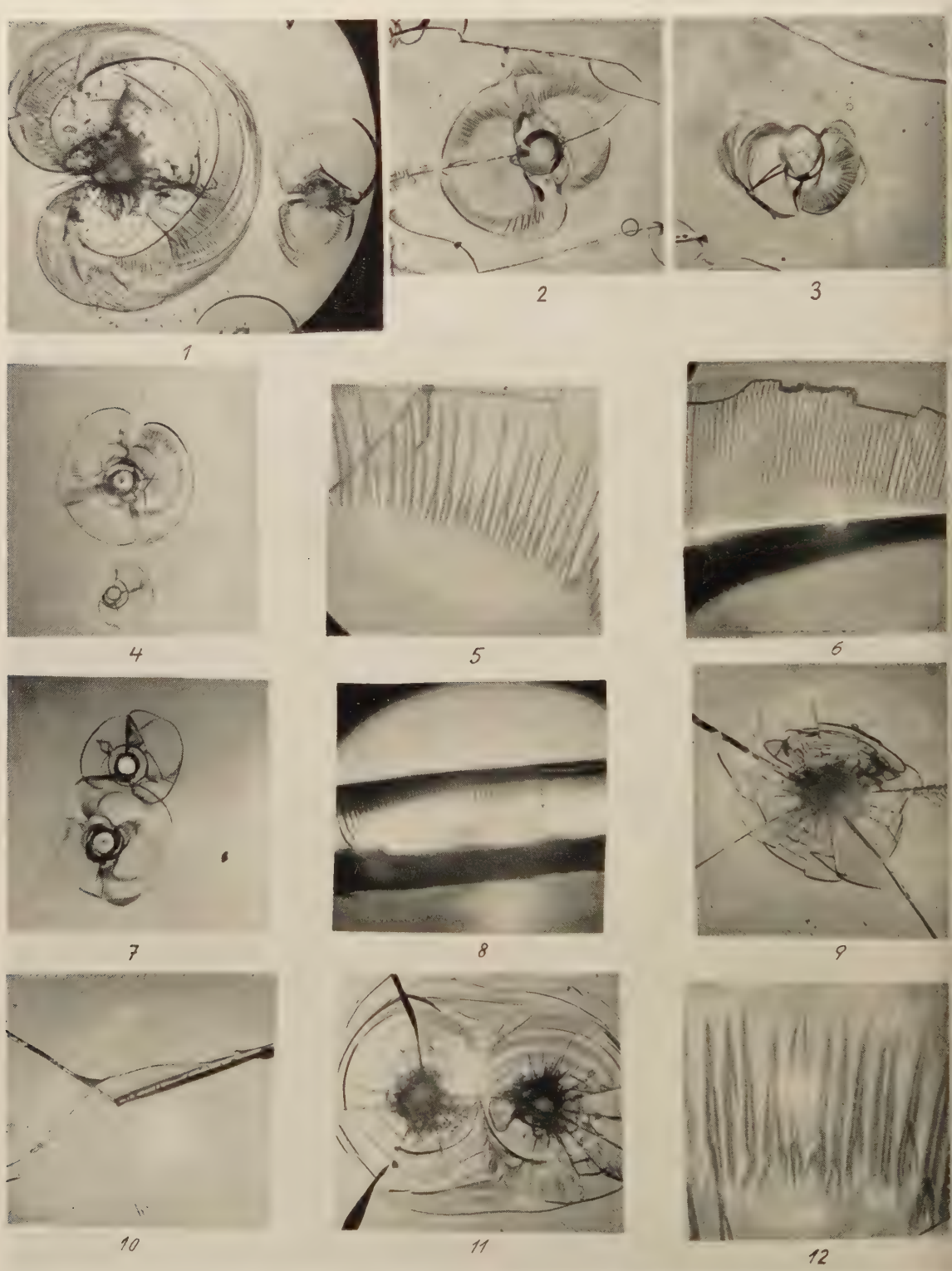
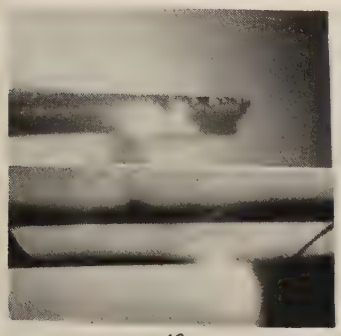


Abb. 1–12. Bruchfiguren: 1—8 Polyvinylpyrrolidon; 9—12 Glas

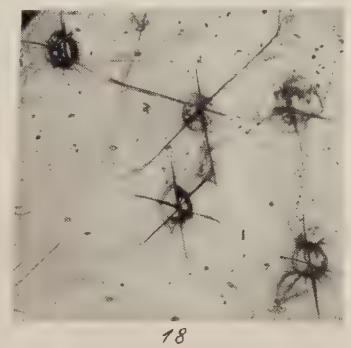

13

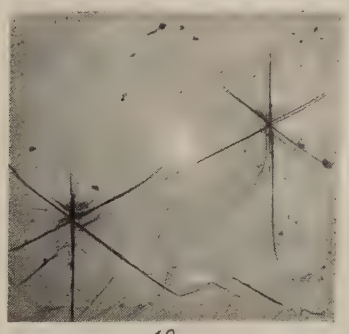
14

15

16

17


18


19

20

21

22

23

24

Abb. 13—24. Bruchfiguren: 13—17 Glas; 18—24 Glimmer

A. An trockenen Polyvinylpyrrolidonschichten zeigen die Perkussionsbrüche herz- oder schmetterlingsförmige Umrisse. Innerhalb dieser Bruchfiguren bestehen in dem Perkussionskrater benachbarten Gebieten strukturlose „ruhige" Höfe. Auf diese folgen randwärts Abschnitte, welche radiär gerichtete dichte Strichelung aufweisen. Muschelkalkbruchförmige Strukturen sind an diesem Material selten zu sehen.

B. An Perkussionsbrüchen in Glasplättchen sind die muschelkalkbruchförmigen Strukturen sehr häufig zu sehen. Auch hier sind, wie in den Polyvinylpyrrolidonplättchen, sehr oft radiäre, randständige dichte Schraffierungen zu erkennen. Die oben als strukturlose Höfe bezeichneten Areale kommen bei diesem Material kaum jemals vor. „Ferneffekte" bestehen darin, daß, vom eigentlichen Perkussionsbruch entlegen, dreieckige oder spindelförmige zwischen Bruchsprüngen gelegene kleinere Areale eine dichte Strichelung zeigen.

Als „thermische" Bruchsprünge in erhitzten und rasch abgekühlten Glasplättchen werden Sprünge mit unregelmäßigem, den Abbildungen von Blitzen oder Entladungsfunken ähnlichem Verlauf bezeichnet.

C. An Glimmerplättchen sind typische Perkussionsfiguren zu erzielen, welche sechsstrahligen Sternen gleichen, die aus der Überkreuzung dreier Linien gebildet werden. In ein und demselben Glimmerplättchen zeigt eine Schar solcher Perkussionsspaltfiguren streng parallele Richtung der jeder einzelnen Bruchfigur entsprechenden analogen Linien. Fiederförmige zarte oder deutlichere Schraffierung erscheint oft in der Nähe des Überkreuzungspunktes und ist einem Strahle zugeordnet, ihrer Richtung nach den benachbarten Strahlen parallel. Auch kommen ringförmige, aus konzentrischen zarten Bruchlinien bestehende Gebilde vor, welche den Kreuzungspunkt einschließen. Innerhalb dieser Ringe sind auch hier, jedoch selten, strukturfreie Areale zu erkennen. Die Hauptsprunglinien selbst sind aus feinsten annähernd parallelen Sprüngen zusammengesetzt.

Ein technisches Detail wird absichtlich erst hier nachgetragen: Zu diesen Perkussionsversuchen dürfen die Polyvinylpräparate nicht überaltert sein, da sonst, wie in meiner Mitteilung über Austrocknungssprünge angegeben, die angetrocknete Schicht in spröde Platten zerfällt. Auch ist der etwas dickere Randteil dieser Präparate zu diesen Versuchen besser geeignet als zentrale Partien. Dieser Umstand wird hier erwähnt, weil bei überalterten, d. h. zu trockenen Polyvinylpyrrolidonpräparaten die durch Perkussion erzeugten Bruchfiguren von den hier als typisch für diesen Stoff beschriebenen abweichen und den Perkussionsbruchfiguren in Glasplatten eher ähnlich sind. Unter vielen von mir gesammelten möge Abb. 3 der vorliegenden Mitteilung als Beispiel dienen: In dieser Abbildung sind eben muschelkalkförmige, wie für Glas kennzeichnende Spaltebenen zu sehen. Neben dem molekularen Feinbau ist der Aggregatzustand mit maßgebend für die Form der Perkussionsbruchfiguren. Wäre der Versuch durchführbar, so könnten bei einer im Erstarrungsintervall perkutierten Glasmenge Bruchfiguren auftreten, die wir als typisch für angetrocknete, jedoch nicht spröde, sondern „teigartige" Polyvinylpyrrolidonschichten beschrieben haben. Die herz-schmetterling- oder sichelförmigen Umrisse und die innerhalb der Perkussionsbruchfiguren von Polyvinylpyrrolidon stets ersichtlichen strukturfreien Areale sind durch Interferenz und Auslöschung der Perkussionswellen in Bereichen der Bruchfigur zu deuten. Die periphere Strichelung in den Bruchfiguren von Polyvinylpyrrolidon und Glas stellen Spaltlinien in periodischer Wiederholung dar. Spaltflächen und Spaltlinien habe ich in meinen eingangs erwähnten Mitteilungen aufgezeigt und in Dextran und Polyvinylpyrrolidonpräparaten beschrieben. Diese Befunde stellen besondere Trocknungseffekte dar und wurden als optischer Ausdruck einer „glasartigen" auf gewisse Gebiete der trockenen Schicht beschränkten molekularen „Nahordnung" gedeutet. Durch Zufuhr kinetischer Energie mittels Perkussion treten diese Strukturen, welche sonst langsam während der Trocknung entstehen, schlagartig innerhalb der trockenen Schichten oder Lamellen auf. Die an Glimmerplättchen bei Perkussionsversuchen beobachteten Erscheinungen sind wohl Zeichen einer echten Schichtstruktur wie wir sie als charakteristisches Bauelement namentlich bei den Glimmern, Chloriten und ähnlichen Mineralien ausgeprägt finden. Doch sind die hier beschriebenen sechsstrahligen Sternfiguren, die erwähnten Fiederungen und die den Kreuzungspunkt beinhaltenden Ringe nicht aus den Tetraederverbänden zwanglos abzuleiten.

Zusammenfassung

In der vorliegenden Mitteilung wird über Perkussionsbruchfiguren in trockenen Schichten von A. Polyvinylpyrrolidonlösungen, als Vertreter hochmolekularer Stoffe, B. in Glaslamellen und C. in Glimmerplättchen berichtet. Typische Befunde werden aufgezeigt:

A. Die Form dieser Bruchfiguren in trockenen Schichn von Polyvinylpyrrolidonlösungen ist als herz- oder hmetterlingsähnlich zu bezeichnen. Der Perkussionsater ist von einem strukturlosen Hof umgeben. Randärts von diesem Areal ist eine radiäre, dichte parallele richelung zu sehen, welche bis zum Rand der Bruchgur reicht oder von diesem Rand durch eine neuerliche uhige" Zone geschieden ist.

B. Die Perkussionsbruchfiguren in Glasplättchen id durch radiäre Sprünge in Sektoren aufgeteilt. Hier der „strukturlose" Hof nicht vorhanden. Die Bruchgur ist durch eine zur Perkussionsstelle konzentrische, halige muschelartig-streifige Struktur gekennzeichnet. nige der oben erwähnten Sektoren zeigen randständige diäre dichte Strichelung. Die als „Ferneffekt" behriebene Erscheinung besteht darin, daß in einiger ntfernung von der Bruchfigur, innerhalb eines von ruchsprüngen gebildeten Winkels, eine dreieckige oder indelförmige Zone entsteht, welche eine dichte paralle Schraffierung zeigt. Die als „thermische" Sprünge zeichneten Linien ähneln in ihrem Verlauf Abbildunn von Blitzen oder Entladungsfunken.

C. Die in Glimmerplättchen auftretenden Perkusonsbruchfiguren sind dadurch gekennzeichnet, daß e Perkussionssprünge einander in einem Punkt übereuzen. Die Dreizahl dieser Sprünge ist als typisch zusprechen; es entstehen somit sechsstrahlige Sterngure. In einer Schar von Perkussionsfiguren innerhalb n und derselben Glimmerplatte ist der Verlauf der ruchsprünge jeder Bruchfigur stets streng parallel r Richtung analoger Bruchsprünge der benachbarten ruchfiguren. Die Bruchstrahlen zeigen öfters eine ihnen geordnete parallelstreifige Fiederung, welche mit esem Strahl einen peripherwärts vom Kreuzungsnkt offenen Winkel bilden. Fiederungen benachbarr Strahlen derselben Bruchfigur können einander erkreuzen, so daß grobgitterförmige Zeichnungen entehen. Der Kreuzungspunkt ist öfters innerhalb eines von feinen konzentrischen Bruchlinien gebildeten Ringes gelegen. Innerhalb dieses Ringes sind bruchlinienfreie Zonen vorhanden. Diese Zonen sind den strukturfreien Areale innerhalb Bruchfiguren von Polyvinylpyrrolidonplättchen analog.

Die Bruchstrahlen selbst sind aus einer Anzahl feinster paralleler Sprünge zusammengesetzt. Die eben zusammengefaßten Befunde an den drei zu diesen Versuchen herangezogenen Stoffen sind als optischer Ausdruck von Spaltflächen und Spaltlinien innerhalb der perkutierten Schichte oder Lamelle aufzufassen. Diesen Schichten oder Lamellen kommt eine Feinstruktur zu, welche als Mittelding zwischen amorphen Stoffen und echten Kristallen angesprochen werden kann.

Dieser kristallähnliche Aufbau ist wohl, wie ich in meinen Mitteilungen über Austrocknungssprünge in trockenen hochmolekularen Flüssigkeiten und an Dubletten und ähnlichen Erscheinungen in trockenen Schichten von Dextran und Polyvinylpyrrolidon bereits aufgezeigt habe, von der Perkussion unabhängig, also nicht erst durch Zufuhr kinetischer Energie bedingt. Diese Ansicht wird durch den Nachweis „echter" Polyvinylpyrrolidonkristalle gestützt, über welche ich demnächst berichten werde. Trotzdem ist die Möglichkeit einer gerichteten Umordnung der Moleküle durch Perkussion derzeit nicht ausschließbar.

Die strukturlosen Areale, welche innerhalb der Bruchfiguren an Polyvinylpyrrolidonschichten zu sehen sind, bedeuten Orte, an welchen durch Interferenz der Perkussionswellen Auslöschung stattfindet. Interferenzen dieser Art bedingen wohl auch die eigentümlichen Umrisse dieser Figuren in trockenen Schichten dieses Stoffes.

Die bei Perkussionsversuchen an Glimmerplättchen beobachteten Erscheinungen sind wohl als Zeichen einer echten Schichtstruktur anzusehen. Doch sind diese Figuren nicht zwanglos aus den Tetraederverbänden abzuleiten.

Wissenschaftliche Kurzberichte

urz-Mitteilungen sichern rasch ***die Priorität.*** *Die Verantwortung für den Inhalt trägt der Autor. Erscheinungsterin ca. innerhalb 2–6 Wochen nach Einreichung. Umfang der* ***deutlich*** *(Formeln!) geschriebenen Manuskripte bis zu Maschinenseiten, Abbildungen vermeiden. Sonst klischierfähige Zeichnungen mit Beschriftung in weichem Blei. Sonrdruckfreiexemplare wie bei Originalarbeiten. Manuskripte an: Prof.* ***F. H. Müller,*** *Marburg/L., Calvinstraße 14.*

Herausgeber und Verlag

From the Netherlands Institute for Dairy Research, Ede (Holland)

Note on the Surface Equation of State for Ionized Monolayers

By T. A. J. Payens

(Received May 18, 1957)

Recent investigations (1, 2) have revealed two approate forms of the Gibbs adsorption equation for ized monolayers. The first of these, that is valid for ch films on sub-solutions of high ionic strength, reads

$$d\Pi = \Gamma_{S^-} d\mu_{S^-}, \qquad [1]$$

here Π is the surface pressure, μ_{S^-} the chemical tential of the soap (S^-) ions and Γ_{S^-} their surface cess. For the definition of the latter quantity we fer to Guggenheim's original treatment (3). On the her hand when the surface-active electrolyte is spread deionized water the Gibbs equation was found to proximate

$$d\Pi = 2\Gamma_{S^-} d\mu_{S^-}. \qquad [2]$$

has also been applied (3) to the derivation of a sure equation of state of ideally diluted films, in which the electrostatic interaction can be neglected. In that case the soap concentration $c_{S^-} \sim \Gamma_{S^-}$ or with insoluble monolayers $\mu_{S^-} = \mu^0_{S^-} + kT \ln \Gamma_{S^-}$. Substitution of either of these expressions into [1] and subsequent integration leads to the well-known two-dimensional analogon of the equation of state of perfect gases

$$\Pi = kT\Gamma_{S^-} = kT/A_{S^-}, \qquad [3]$$

A_{S^-} being the molecular film area.

It has been argued by several authors (4, 5) that, correspondingly for ionized films on deionized water the Brownian motion part of the equation of state is given by

$$\Pi = 2kT/A_{S^-}. \qquad [4]$$

It might seem that this result is justified by a similar integration as above, applied to equation [2].

It is the aim of the present note to show the incorrectness of such a statement.

[2] is derived from the complete adsorption isotherm for the soap DS

$$d\Pi = \Gamma_{S^-} d\mu_{S^-} + \Gamma_{D^+} d\mu_{D^+} \qquad [5]$$

neglecting any other adsorption of counterions in the diffuse part of the double layer except of D^+. In that case the electroneutrality of the double layer is given by $\Gamma_{S^-} = \Gamma_{D^+}$. As moreover $d\mu_{S^-} = d\mu_{D^+}$ [5] reduces to [2].

Rewriting [5] as follows

$$d\Pi = (\Gamma_{S^-} + \Gamma_{D^+}) d\mu_{S^-},$$

we clearly see the difficulty associated with the integration of equation [2]. Indeed the structure of the double layer is such that the surface-active S^- ion and the counterion D^+ occupy the same interfacial area A_{S^-}. The straightforward integration of equation [2], however, means equating $(\Gamma_{S^-} + \Gamma_{D^+}) = 2/A_{S^-}$, which is obviously incorrect.

More rigorously the integration should start from equation [5].

Neglecting no longer the electrostatic interaction between the film molecules we may write

$$\mu_{S^-} = \mu'_{S^-} - e\Psi$$

and therefore

$$d\pi = \Gamma_{S^-} e\, d\Psi + \Gamma_{S^-} d\mu'_{S^-} + \Gamma_{D^+} d\mu_{D^+}.$$

Integrating:

$$\pi = \left\{ \int_0^{\Psi} \Gamma_{S^-} e\, d\Psi \right|_{\sum_j \mu_j} + \left\{ \int_{\mu'^0_{S^-}}^{\mu'_{S^-}} \Gamma_{S^-} d\mu'_{S^-} \right|_{\Psi,\ 0,\mu_{D^+}} + \left\{ \int_{\mu^0_{D^+}}^{\mu_{D^+}} \Gamma_{D^+} d\mu_{D^+} \right|_{\Psi=0,\ \mu^0_{S^-}}.$$

In the right-hand side of this equation the first integral represents the electrostatic interaction, that has been treated elsewhere (6) and will not further be considered here.

The second integral represents again the contribution of the Brownian motion of the film molecules along the interface. Using the same assumption for μ_{S^-} as above, it yields $1\,kT\Gamma_{S^-}$. The last integral, however, vanishes, because $\Gamma_{D^+} = 0$ when $\Psi = 0$.

Thus we find again that, apart from the electrostatic contribution, the surface equation of state for ionized monolayers on deionized water is given by equation [3].

Finally we would mention that this result is in accordance with the finding of Verwey and Overbeek (7) that the counterions do not contribute to the free energy of the double layer. Consequently they also do not contribute to the surface pressure which is derived directly from this quantity.

References

1) Van den Tempel, M., Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **72**, 419 (1953).

2) Pethica, B. A., Trans. Faraday Soc. **50**, 413 (1954).

3) Guggenheim, E. A., Thermodynamics (Amsterdam 1949).

4) Phillips, J. N. and E. K. Rideal, Proc. Roy. Soc. A **232**, 159 (1955).

5) Ter Minassian-Saragan, L., Proc. IInd. Internat. Congress of Surface Activity (London 1957).

6) Payens, T. A. J., Philips Res. Reports **10**, 425 (1955).

7) Verwey, E. J. W. and J. T. G. Overbeek, Theory of the stability of hydrophobic colloids (Amsterdam 1948).

Aus dem Physikalischen Institut der Universität des Saarlandes, Saarbrücken

Ein physikalisches Prinzip zur Analyse von Mischstäuben

Von Hans-Peter Nieboj

(Eingegangen am 12. Juni 1957)

In Bergwerken und ähnlichen Betrieben fällt ein Staub an, der sich einmal durch seine Feinheit und zum anderen durch seine Verschiedenheit der Minerale, aus denen er besteht, auszeichnet. Die Messungen an Staub beschränken sich bisher auf Konimetermessungen in Verbindung mit dem Tyndallometer. Oft werden auch Sedimentationsanalysen herangezogen und zur Bestimmung der stofflichen Zusammensetzung die chemische Analyse oder die Röntgenanalyse.

Will man jedoch ein einzelnes Staubteilchen durch seine Größe, die Dichte und die elektrische Ladung charakterisieren, so versagen diese Methoden. Einzelne Staubteilchen lassen sich leicht in der Millikan-Kammer beobachten. Mit ihr kann man die Größe und die Ladung der als kugelförmig vorausgesetzten Teilchen bestimmen, wenn die Dichte der Teilchen bekannt ist. Bei Mischstaub oder bei Aerosolen ist dieses jedoch nicht der Fall. Wir benötigen daher noch eine dritte Beziehung.

Teilchen unter 3 μ folgen der Brownschen Molekularbewegung, so daß wir die Einsteinsche Beziehung

$$\overline{x^2} = \frac{2RT}{N \cdot 6\pi r\eta} \cdot t$$

anwenden können. Für gröbere Teilchen gilt dieses jedoch nicht mehr, so daß wir eine andere Beziehung suchen müssen. In einem Schallfeld werden die Staubteilchen in den Schwingungsbauch getrieben. Dieses gibt uns die dritte Beziehung:

$$\frac{10}{3} \cdot \frac{\pi^2 r^3}{A} \bar{E} \cdot \sin(2kz) = 6\mu r\eta v.$$

Damit ist eine Bestimmung der Dichte, des Radius und der elektrischen Ladung möglich geworden.

Eine statistische Auswertung der Meßergebnisse gestattet einen Einblick in die Zusammenhänge zwischen diesen drei Größen für eine bestimmte Staubprobe.

Ebenso kann man bei einem Staub gegebener Dichte die Dicke der Adsorptionsschicht eines Staubteilchens messen, da sich dann eine Mischdichte zeigt.

Dieses Verfahren ist für die Praxis der Staubanalyse verhältnismäßig unhandlich. Da wir uns in der Hauptsache für die Größe und die Dichte der Staubteilchen interessieren, genügt es, die Staubteilchen an der Trennungsschicht zweier nicht mischbarer Flüssigkeiten zu

obachten. Dann kann man aus der einfachen Stokeen Formel die Dichte und die Größe der Teilchen rechnen. Für die Dichte ergibt sich dann

$$\varrho_T = \frac{\varrho_{M_1} - \frac{\eta_1}{\eta_2} \cdot \frac{\nu_1}{\nu_2} \varrho_{M_2}}{1 - \frac{\eta_1}{\eta_2} \cdot \frac{\nu_1}{\nu_2}}$$

Die experimentelle Bestimmung kann ebenfalls mit dem Ultramikroskop auf photographischem Wege geschehen.

Schrifttum

Alexander, A. E. and P. Johnson, Colloid Chemistry (Oxford 1949).
Bergmann, L., Der Ultraschall (Stuttgart 1954).

Aus dem Scientific Research Institute, Ltd., 31 Kamifujima (Hongo), Tokyo (Japan)

Zur Demonstration der thixotropen Schutzschicht an Metall

Von Rikuro Otsuka

(Eingegangen am 11. Juni 1957)

Der folgende Versuch gestattet, die Bildung einer xotropen Schutzschicht (1) an einem Metall nachweisen.

Reines Titan (99,3 Gew.-%) diente hier als Metall, es typisch kolloides Titanoxydhydrat als Korrosionsodukt ergibt. Elektrolytische Korrosion kann man bei nmertemperatur (etwa 20° C) durchführen, indem die ei Bleche des Titans als Elektroden in wäßrige Lösung n KCl (1/10 N) eingetaucht werden. Wenn die an den anelektroden anliegende Spannung unter etwa 6 V ibt, entstehen nur Gasblasen auf den Elektroden. im Schütteln des Elektrolytgefäßes nimmt jedoch ter diesen Umständen die Stromstärke augenblicklich 30—50% zu. Die mechanische Störung beseitigt die den Elektroden vorhandenen Blasen. Für eine Spanng von 12 V aber bildet sich mit Lochkorrosion das ißе kolloidale Korrosionsprodukt des Titanoxydhydrates. Schüttelt man das Elektrolytgefäß unter diesen gegebenen Umständen nur sanft, so ergibt sich noch eine empfindliche Abnahme der Stromstärke um 40—60%. Dies entspricht der Abnahme der Geschwindigkeit der betreffenden Lochkorrosion. Dieser Befund ist dadurch zu erklären, daß das gebildete kolloide Titanoxydhydrat während der Dauer des „mechanischen Reizes" nicht auf dem Blech koaguliert, sondern als Sol- bzw. Gel-Schutzschicht bestehen bleibt.

Auf demselben Weg lassen sich auch thixotrope Schutzschichten für Eisen und Aluminium erfassen.

Schrifttum

1. Yamaguchi, Sh., Kolloid-Z. **126**, 155 (1952); J. Appl. Phys. **23**, 1057 (1952); Kolloid-Z. **149**, 125 (1956).

Buchbesprechungen

Kolorimetrische Analyse. Von B. Lange-Ber-. 5. Auflage. XXIV, 482 Seiten mit 148 Abbilngen (Weinheim 1956, Verlag Chemie GmbH). eis: geb. DM 29,—.

Wenn ein Buch dauernd vergriffen und wieder u aufgelegt werden muß, spricht dies eigentlich sich selbst. Doch haben es der Verfasser und ne Mitarbeiter H. Hirschmüller und K. Menl nicht damit gut sein lassen und gegenüber der Auflage eine Reihe von Erweiterungen sowohl meßtechnischen Teil als auch in den analytihen Vorschriften vorgenommen. So kann der ange" allmählich als Standardwerk für die lorimetrische Analyse gelten, zu dem besonders rade der Nichtanalytiker gerne greift, dem sich Lauf seiner Arbeiten analytische Probleme llen.

Über die Bedeutung der kolorimetrischen Anae braucht man wohl kein Wort zu verlieren. So rd jeder es willkommen heißen, wenn der Verser seine schöne Vorschriftensammlung immer hr erweitert und vervollkommnet.

J. Stauff (Frankfurt a. M.)

Statistical Mechanics of Irreversible Change atistische Mechanik der irreversiblen Veränderngen). Von R. T. Cox-Baltimore. VIII, 130 Sei- mit 5 Abbildungen (Baltimore, Md. 1955, Johns pkins Press). Preis: geb. $ 5.—.

Der Verfasser entwickelt mit der Gibbsschen statistischen Methode der Kanonischen Verteilung eine Theorie der irreversiblen Veränderungen. Das Ziel war dabei, die Gesetzmäßigkeiten, die durch die Thermodynamik irreversibler Prozesse beschrieben worden sind, auf statistischem Wege herzuleiten, wobei ihm durchaus bewußt war, daß diese Prozesse nicht mit Hilfe der gewählten Methode auf die Einzelheiten der molekularen Struktur der Systeme zurückgeführt werden können, sondern nur auf die Einzelheiten der mikroskopischen Veränderungen. So resultiert eine Statistik eines mikroskopisch aufgeteilten Kontinuums. Für den Kolloidchemiker mag die Behandlung der Viskosität und der Brownschen Bewegung nach dieser Methode interessant sein, da sie zu sehr allgemeinen Gleichungen führt. Das Hauptanliegen des Buches ist jedoch die Behandlung der Transportphänomene, Wärmeleitung, Materie- und Energietransport offener Systeme, thermodynamische und thermoelektrische Effekte, Minimum der Entropieerzeugung in stationären Zuständen, sowie der Zwang zur Annäherung an das Gleichgewicht.

Im ganzen hat man aber, trotz des Reichtums der elegant abgeleiteten generellen Beziehungen, den Eindruck, daß der wesentliche Vorteil der Statistik, Mittler zwischen dem eigentlichen molekularen Geschehen und den makroskopischen Erscheinungen zu sein, nicht herauskommt. Doch

liegt dies wohl in der Natur der benutzten statistischen Behandlungsmethode.

J. Stauff (Frankfurt a. M.)

Ultraviolet and Visible Absorption Spectra (Index for 1930–1954). Herausgegeben von H. M. Hershenson-New York. XVIII, 205 Seiten (New York 1956, Academic Press, Inc.). Preis: geb. $ 10.—.

Es handelt sich um ein Verzeichnis von Spektren, nicht um die Wiedergabe der Spektren selbst. Das Verzeichnis ist alphabetisch nach den Namen der Substanzen aufgestellt, und zwar für organische und anorganische Verbindungen gemeinsam. Neben den Substanznamen ist der Name der Zeitschrift, die Nummer des Bandes und die Seite angegeben, auf der die Arbeit beginnt, die ein Elektronenabsorptionsspektrum der Substanz enthält. Die Autorennamen zu den Literaturstellen sind nicht angegeben. Das Erscheinungsjahr der Arbeiten kann einem Verzeichnis der Jahrgänge der einzelnen Zeitschriftenbände entnommen werden, das dem Index vorangestellt ist. Durch einen Stern bzw. zwei Sterne hinter der Seitenzahl ist gekennzeichnet, ob sich das Spektrum in Spektralbereiche unterhalb 350 mμ bzw. 200 mμ erstreckt. Hinweise auf die Bedingungen, unter denen die Spektren erhalten wurden, z. B. auf die Temperatur, den Aggregatzustand oder das Lösungsmittel, werden nicht gegeben.

Die Zitate beziehen sich auf Arbeiten aus 26 verschiedenen Zeitschriften und auf die Spektren, die in dem Buch von Friedel und Orchin veröffentlicht sind. Spektren aus anderen Zeitschriften, Büchern und Sammelwerken sind also nicht genannt. Von den deutschen Zeitschriften sind lediglich die folgenden berücksichtigt: Chemische Berichte, Angewandte Chemie, Liebigs Annalen, Zeitschrift für analytische Chemie, Zeitschrift für physikalische Chemie. Es fehlen also z. B. alle Spektren, die in den Berichten der Bunsengesellschaft (Zeitschrift für Elektrochemie) abgedruckt sind. Ebenso aber auch alle Spektren, die in japanischen oder russischen Zeitschriften oder in der Sammlung des American Petroleum Institute erschienen sind, um nur einige Beispiele zu nennen. Der Index ist also weit davon entfernt, eine vollständige Liste aller in dem genannten Zeitraum abgedruckten Spektren darzustellen. Trotzdem wird das vorliegende Buch ein wertvolles Nachschlagewerk nicht nur für den Molekülspektroskopiker darstellen, sondern für jeden, der Elektronenabsorptionsspektren messen und auswerten will.

Ernst Lippert (Stuttgart)

Symposium on Impact Testing (Symposium über die Prüfung des Verhaltens bei stoßartiger Belastung). 170 Seiten mit 131 Abbildungen und 9 Tabellen. (Philadelphia 1956, American Society for Testing Materials). Preis: brosch. $ 3.50.

Da das letzte Symposium im Jahre 1938, also fast 20 Jahre vorher stattgefunden hatte, ist es klar, daß dieses Büchlein, welches die Vorträge des letzten Symposiums enthält, viel Neuartiges und Interessantes zu bieten hat, insbesondere für den Metallfachmann, der sich für die Bewertung der Werkstücke nach der Kerbschlagprobe (Kerbzähigkeitsprüfung) interessiert. Außer eingehenden Untersuchungen über die Reproduzierbarkeit der verschiedenen Ausführungsarten dieser Methode, die Temperaturabhängigkeit der Meßergebnisse und ihre Abhängigkeit von der Flexibilität des Pendels sind auch völlig neue Meßtechniken beschrieben, z. B. die Kerbschlagprobe mittels Pendels mit Raketenantrieb, mittels einer Stoßwelle, die durch plötzliche Entfernung eines Diaphragmas zwischen einer Hochdruckkammer und einer Niederdruckkammer hervorgebracht wird. Untersuchung der Eigenschaften von Zement bei hohen Belastungsgeschwindigkeiten sowie eine Prüfvorrichtung für stoßartige Belastung von Behältnissen für die Verschickung von Gütern, wie sie bei der Bremsung bzw. bei der Anfahrbeschleunigung auf der Eisenbahn auftreten kann. Auch für den Textilfachmann haben Schiefer und Mitarb. (National Bureau of Standards, Washington, D. C.) interessante Versuche, insbesondere an Fortisan und Nylon, beschrieben, in welchen Beschleunigungen von 500000%/Minute in Längsrichtung benutzt wurden, während Querbelastungen mit mittleren Beschleunigungen durchgeführt wurden. Wenn auch der für diese Besprechung zur Verfügung stehende Umfang ein Eingehen auf Einzelheiten verbietet, so dürfte allein schon die Aufzählung der Themen genügen, um erkennen zu lassen, in welch hohem Maße die vorliegende Veröffentlichung für Fachleute der verschiedensten Richtungen wertvoll ist.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

A Technology for the Analysis, Design, and Use of Textile Structures as Engineering Materials (Eine technische Anleitung für Untersuchung, Entwurf und Anwendung textiler Strukturen als Bauelemente). Von W. J. Hamburger. 50 Seiten mit 15 Abbildungen und 1 Tabelle (Philadelphia 1956, American Society for Testing Materials). Preis: brosch. $ 1.50.

Es handelt sich um eine Veröffentlichung der 29. Edgar Marburg Lecture. [Die Reihe dieser Vorträge begann 1926; Thema sind meist Prüfmethoden für Rohstoffe (plastische Massen, Zement, Metalle, Textilfasern, Kautschuk, Treibstoffe usw.) und deren Auswertung sowie grundlegende Betrachtungen über Strukturprobleme dieser Stoffe, die Diskussion neuer Untersuchungsmethoden (Anwendung von Isotopen usw.)]. Gegenstand der Ausführungen des Verfassers ist vor allem die Abhängigkeit der textilmechanischen Garneigenschaften von den Eigenschaften der Faser und der entsprechenden Gewebeeigenschaften (einschließlich Griff, Scheuerbeständigkeit und Luftdurchlässigkeit) von denen der Garne (und Fasern), wobei die geometrischen Einflüsse besonders berücksichtigt werden, speziell auch diejenigen der Garndrehung. Für Textilfachleute ist diese großangelegte Übersicht, die zu einem wesentlichen Teil auf eigenen Arbeiten des sehr bekannten Verfassers fußt und eine reiche Literatursammlung enthält, von unschätzbarem Wert; auch der Kunststoffingenieur kann hieraus lernen.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Die philosophischen Grenzfragen der modernen Naturwissenschaft. Von A. Wenzl. 169 Seiten. (Stuttgart 1954, W. Kohlhammer Verlag). Preis: brosch. DM 3,80.

In einem kleinen, durch seinen geringen Preis weitesten Kreisen zugänglichen Bändchen, werden die Grenzfragen, die Philosophie und Naturwissenschaft in gleicher Weise und gleicher Intensität bewegen, behandelt. Der Verfasser ging dabei von dem Gedanken aus, dem philosophisch interessierten Leser die Naturwissenschaft und dem naturwissenschaftlich interessierten die philosophische

agestellung näherzubringen. Wir als Natur-
ssenschaftler können nur begrüßen, wenn wir
n einem philosophisch geschulten Führer einmal
unsere Grenzen geführt werden, um uns unseres
ndorts bewußt zu werden.
Es werden von naturwissenschaftlichen Theorien
Relativitätstheorie, die Unschärferelation, das
oblem: Determinismus und Indeterminismus,
vie die Kosmogonien und die Probleme der
usalität behandelt. Danach folgen die Fragen
ch dem Wesen des Lebens, der Finalität, des
ib-Seeleproblems und der Versuch eines Beweises
das notwendige Wirken von Entelechien in der
endigen Welt.

Den dritten Teil bilden die Erörterungen der philosophischen Problematik, erkenntnistheoretische Grenzfragen, philosophische Systeme sowie weltanschauliche und metaphysische Auswirkungen der heutigen Naturwissenschaften.

So kann die kleine Schrift zwar nicht erschöpfend sein, will es wohl auch nicht, doch zeigt sie eine Reihe von Problemen, die vom Standpunkt des Naturwissenschaftlers vielfach einseitig gesehen werden. Es ist dabei belanglos, daß der Verfasser (z. B. als Verfechter des Vitalismus) ebenfalls seinen festen Standpunkt hat. Da es ihm gelingt, bedenklich zu stimmen, hat er sein Ziel erreicht. J. Stauff (Frankfurt a. M.)

Referate

1. Geschichtliches und Biographisches

Vernon, L. W. **Kolloide und Oberflächenverhal-
n.** (Ind. Eng. Chem. **49**, 539–553, 1957.)
Übersicht der von Ende 1955 bis Ende 1956 er-
ienenen Arbeiten über Kolloide und Oberflächen-
rhalten mit 656 Literaturzitaten.
J. Stauff (Frankfurt a. M.)

2. Grundwissenschaften

a) Physik

Fradkina, È. M. (Moskau). **Ein Verfahren zur
ssung der Dielektrizitätskonstanten leitender
issigkeiten und disperser Systeme in Hochfre-
enzfeldern.** (Kolloidnyj Ž. **18**, 480–484, 1956.)
Es wird ein Verfahren zur Messung der Dielek-
zitätskonstanten leitender Flüssigkeiten und
perser Systeme in Hochfrequenzfeldern vor-
schlagen, bei dem „negative Verschiebungen"
len, und eine Beschreibung des Meßkondensa-
s gegeben. Die DK konzentrierter NaCl-Lö-
ngen wird gemessen. Die Fehler des Verfahrens
rden besprochen und Wege gezeigt, die Meß-
nauigkeit zu erhöhen.
K. Bloss (Frankfurt a. M.)

Amelin, A. G. und M. I. Beljakov (Wissen-
aftliches Institut für Düngung, Insekten- und
zbekämpfung, genannt Prof. Ja. V. Samojlov-
stitut, Moskau). **Die Ablagerung von Teilchen
f Strömungshindernissen.** (Kolloidnyj Ž. **18**, 385
394, 1956.)
Die experimentellen Befunde bei der Abschei-
ng von Tröpfchen aus Aerosolströmen auf einem
linder stimmen mit der empirischen Gleichung
$= m(\mathrm{St})^n$ überein. Die Koeffizienten m und n
ten für Vorder- und Rückseite des Zylinders.
e diese Größen hängen mit der Stokesschen
eichung zusammen. Volle Tropfenabscheidung
rd bei $\mathrm{St} = 170$ erreicht ($E = 1$), sofern die
okessche Gleichung gilt.
K. Bloss (Frankfurt a. M.)

Rose, H. E. und R. N. Langmaid (Dept. of
chan. Eng., King's Coll., London, W. C. 2, Eng-
nd). **Berechnung der Teilchengrößenverteilung aus
limentationsbeobachtungen.** (Nature **179**, 774 bis
5, 1957).
Die Partikelgrößenverteilung eines suspendier-
Pulvers wird unter der Voraussetzung der
nntnis der Substanzmasse, die durch eine hori-
zontale Ebene in bekanntem Abstand unterhalb der Flüssigkeitsoberfläche durchsinkt, allgemein abgeleitet. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

b) Physikalische Chemie

Maron, S. H. und A. W. Sisko (Phys. Chem. Lab., Dept. of Chem. and Chem. Eng., Case Inst. of Technol. Cleveland, Ohio). **Anwendung der Ree-Eyringschen verallgemeinerten Fließ-Theorie auf Suspensionen kugelförmiger Partikel. II. Fließen in der Region geringer Scherung.** (J. Coll. Sci. **12**, 99–107, 1957.)

Bei Anwendung der generalisierten Theorie von Ree und Eyring an X-667 Latex-Emulsionen bei niedrigen Schergeschwindigkeiten konnten die Ergebnisse im Gebiet Nicht-Newtonschen Fließens für jede Konzentration durch eine Gleichung mit 5 Parametern dargestellt werden. Newtonsches Fließen konnte für Volumenbrüche $\varphi = 0{,}25$ vorausgesagt und bestätigt werden. Statt des Einsteinschen Wertes von 2,50 wurde bei Extrapolation auf Null der Wert 2,67 erhalten.
J. Stauff (Frankfurt a. M.)

Daune, M. und L. Freund (Centre de Rech. sur les Macromolécules, Strasbourg, France). **Studium der Polydispersität mit Hilfe der Brownschen Diffusion.** (J. Polymer Sci. **23**, 115–124, 1957.)

Bei Anwendung der Interferenzmethode von Scheibling zur Untersuchung der Polydispersität kann man drei Mittelwerte des Diffusionskoeffizienten errechnen, welche, kombiniert mit ähnlichen Gewichtsmittelwerten, nicht nur die Verteilungsfunktion vollständig bestimmen, sondern die vollständige Analyse einer beliebigen Mischung von zwei Substanzen erlauben. Die Verteilungsfunktion kann auch durch Fourier-Transformationen erhalten werden. Die Anwendungsmöglichkeit und Genauigkeit der ersten Methode wird an einigen experimentellen Daten nachgewiesen.
J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Kargin, V. A. (Chem. Depart., Academy of Sciences U.S.S.R., Moskau). **Sorptionseigenschaften von glasähnlichen Polymeren.** (J. Polymer Sci. **28**, 47–55, 1957.)

Im Gegensatz zur Quellung und Lösung von elastischen Polymeren führt die Wechselwirkung zwischen konventionellen Gläsern und Lösungsmitteln zur Bildung von Nicht-Gleichgewichtssystemen. Hier beginnt die Sorption erst, wie am

System „glasartige Zucker"-Wasser gezeigt wird, wenn Dampfdruck und Konzentration der sorbierten Flüssigkeit in der Oberflächenschicht groß genug sind, um Schmelzen des Glases hervorzurufen. Entscheidend für die Sorptionseigenschaften der Gläser ist die Packungsdichte, die aus dem Volumen der Molekulargruppen, aus denen die Polymeren bestehen, abgeschätzt werden kann. Dieser Einfluß der Packungsdichte wird an Polystyrolen verschiedenen Molekulargewichtes nachgewiesen. Bezüglich ihrer Sorptionseigenschaften stehen polymere Gläser zwischen Flüssigkeiten und harten porösen Sorbenten, wie Silikagel, können jedoch im Gegensatz zu letzteren ihre Struktur während des Sorptionsvorganges ändern.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Schofield, R. K. und D. H. Rees (Rothamsted Expt. Station, Dept. of Statistics, Harpenden, Herts, England). **Berechnung des Membrandruckes für ein Sol aus kugelförmigen Teilchen.** (J. Coll. Sci. **11**, 617–622, 1956.)

Mit Hilfe von elektronischen Rechenautomaten wurde die Poisson-Boltzmann-Verteilung der Gegenionen zwischen einer äußeren Kugeloberfläche (Radius R_0), wo der Potentialgradient Null ist, und einer konzentrischen inneren Oberfläche (Radius R) berechnet, als Modell für ein gleichförmig geladenes kugelförmiges Teilchen. Beträgt C_0 die Gegenionenkonzentration an der Außenfläche und C_m ihre mittlere Konzentration im Volumen zwischen den beiden Flächen, so lassen sich die Rechenergebnisse durch das Auftragen von C_0/C_m gegen $\ln R/R_0$ wiedergeben. Für eingesetzte Werte von R und R_0 steigt C_0 zuerst linear mit der Anzahl der Gegenionen pro Teilchen an, erreicht aber schließlich einen Grenzwert. Aus der Gleichung $p_0 = NKT\ (C_0 + C)/1000$ für 1%ige und 0,1%ige Sole aus Teilchen mit Radius 10^{-6} cm wurden die Werte für das Membranpotential p_0 berechnet.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Oosawa, F. (Dept of. Physics, Fac. of Sci., Nagoya Univ., Nagoya, Japan). **Eine einfache Theorie der thermodynamischen Eigenschaften von Polyelektrolytlösungen.** (J. Polymer Sci. **23**, 421 bis 430, 1957.)

Unter Zugrundelegung des Gleichgewichtszustandes zwischen den Gegenionen, die im scheinbaren Volumen der Moleküle von Polyelektrolyten vorliegen, und denen in der umgebenden Lösung wurden osmotischer und Aktivitätskoeffizient von Polyelektrolytlösungen berechnet. Das Verhältnis dieser Koeffizienten zur Konzentration der Polyelektrolyte hängt von der Molekülgestalt ab, was den qualitativen Unterschied erklärt, der im Verhalten der Koeffizienten der verschiedenen Polyelektrolyte beobachtet wurde. Die Wirkung der Wertigkeiten der Ionen wird untersucht. In einem Gemisch von Gegenionen sind sämtliche Ionen größerer Wertigkeit durch Polyelektrolytmoleküle gebunden, wenn die Dichte der ionisierten Gruppen auf Molekülen größer ist als ein gewisser Wert, der durch das Mischungsverhältnis der Gegenionen bestimmt wurde. Das Quellungsvermögen der Polyelektrolytgele erhält man in ähnlicher Weise. Eine Formel wird angegeben, in welcher die osmotische Kraft der durch die Kette zurückgehaltenen Gegenionen eine wichtige Rolle spielt. Die Anisotropie der Gele mit orientierten Ketten hinsichtlich ihres Quellungsvermögens wird der Anisotropie dieser osmotischen Kraft zugeschrieben.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Hill, T. L. (Naval Med. Res. Inst., Bethesda 14, Md., USA). **Titrationskurven und Ionenbindung an Proteinen, Nukleinsäuren und anderen Makromolekülen mit willkürlicher Verteilung der Bindungsmöglichkeiten verschiedener Typen.** (J. Amer. Chem. Soc. **78**, 5527–5529, 1956.)

Besitzt ein Makromolekül verschiedenartige Möglichkeiten zur Bindung des gleichen Ions (z. B. H^+), sind diese bekannt oder darf man voraussetzen, daß solche irgendwie regelmäßig (ein-, zwei- oder dreidimensional) angeordnet sind, wobei aber die Verteilung der einzelnen Typen hierin beliebig sei, und nimmt man an, daß elektrostatische (oder andere) Effekte durch die Wechselwirkungen zwischen den nächsten Nachbarn aufgefangen werden, dann ist die Theorie der Titrations- oder Ionenbindungskurve anwendbar, die in einer früheren Arbeit (J. Chem. Phys. **17**, 762, 1949) über die lokalisierte unimolekulare Adsorption eines Gases an einer heterogenen Oberfläche dargelegt wurde. Die für die zweckmäßige Anwendung dieses Modelles bei der Analyse experimenteller Ergebnisse brauchbaren mathematischen Beziehungen werden angegeben. Eine Tabelle der effektiven Dielektrizitätskonstanten ermöglicht die Bestimmung der Größe des Ausmaßes der Wechselwirkung zwischen nächsten Nachbarn für Ladungen auf einer Kugeloberfläche (bei Gegenwart von Elektrolyt).

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Peterlin, A. (J. Stefan Inst., Ljubljana, Jugoslavien). **Lichtstreuung durch in laminarer Strömung orientierte lineare Makromoleküle. II. Bestimmung des hauptsächlichen Gyrationsradius.** (J. Polymer Sci. **23**, 189–198, 1957.)

Bei laminarer Strömung erfolgt Deformation und Orientierung von Makromolekülen. Der Effekt wird gewöhnlich durch Untersuchung der resultierenden Strömungsdoppelbrechung beobachtet. Da die Auswertung der experimentellen Daten von einem bestimmten Teilchenmodell und der Statistik der Kettenelemente abhängt, war eine unabhängige Prüfung sehr erwünscht. Die Lichtstreuung ergibt eine solche zusätzliche Auskunft über Größe und Form der deformierten Makromoleküle; diese wird kaum durch die besonderen Voraussetzungen des individuellen Modelles beeinflußt. Für den Gaußschen Knäuel und die optisch isotrope Monomereneinheit wurden die passenden Streufunktionen berechnet, was weiter eine Bestimmung der molekularen Parameter gestattet, d. h. der Hauptdrehungsradien aus der Messung der Winkelabhängigkeit des Streulichtes.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Wippler, C. (Centre de Recherches sur les Macromolécules, Strasbourg, Frankreich). **Lichtstreuung durch die Lösungen von Kettenmolekülen, die einem elektrischen Feld ausgesetzt sind.** (J. Polymer Sci. **23**, 199–210, 1957.)

In der Absicht, die praktische Reichweite der Untersuchungen der Lichtzerstreuung an Teilchen in einem orientierenden Feld zu bestimmen, wurden vom Autor die theoretischen Formeln, welche die Intensität des zerstreuten Lichtes in Abhängigkeit vom orientierenden Feld mit den Molekelgrößen verbinden, abgeleitet. Die Ergebnisse dieser theoretischen Untersuchungen zeigen, daß es experimentell möglich sein sollte, die Biegsamkeit der Moleküle zu charakterisieren. Nach einer kurzen Beschreibung der benützten Apparatur werden als Beispiel die Messungen an einem Poly-D-L-Phenyl-

nin wiedergegeben. In Lösung von Benzol ver-
ten sich diese Moleküle wie biegsame statisti-
e Ketten, und die experimentellen Ergebnisse
auben es, unter anderen physikalischen Größen,
n Wert des von den Kettenelementen getragenen
ktrischen Momentes zu berechnen. Vom prak-
chen Standpunkt aus begrenzt die Wahl des elek-
schen Feldes die Anwendung der Methode auf
Kettenmoleküle, die bereits ein elektrisches
ment tragen. Diese Einschränkung würde ver-
winden, wenn man das elektrische Feld durch
hydrodynamisches Feld ersetzen würde.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

van Beek, L. K. H. und J. J. Hermans
bor. v. Anorgan. en Phys. Chem., Univers.,
den, Niederlande). **Dielektrische Relaxation in
dünnten Lösungen von polaren Kettenmolekülen.**
Polymer Sci. **23**, 211–221, 1957.)
Die dielektrischen Eigenschaften von Polymer-
ungen werden unter der Voraussetzung berech-
, daß jedes Polymermolekül in N Submoleküle
geteilt werden kann, deren End-zu-End-Ent-
nung Gaußsche Verteilung zeigt. Den Enden
ser Submoleküle werden elektrische Ladungen
abwechselndem Vorzeichen zugeschrieben. Die
wegungsgleichungen werden für sich frei ent-
ende Strukturen angegeben. Aus diesen Be-
gungsgleichungen wird dann die Diffusions-
ichung im Konfigurationsraum gebildet. Das
ttlere Dipolmoment kann durch einen einfachen
egrationsvorgang berechnet werden. Es wird ge-
den, daß zwei Dispersionsgebiete bestehen müs-
; eines bei niedrigen Frequenzen proportional
$1/N^2$ und das andere bei hohen Frequenzen un-
hängig von N. Das Hochfrequenzmaximum in
Verlustkurve hat eine Form, die der für einen
rgang mit einer einzigen Relaxationszeit sehr
hlich ist. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Staverman, A. J., D. T. F. Pals und Ch. A.
uissink (Centraal Laboratorium T.N.O., Delft,
ederlande). **Osometrie mit für die gelöste Substanz
chlässigen Membranen.** (J. Polymer Sci. **23**, 57
68, 1957.)
Es wurden gleichzeitig Messungen von osmoti-
em Druck und Durchtritt gelöster Substanz
ein nichtfraktioniertes Polystyrol mit einer An-
l von Membranen von sehr unterschiedlicher
rchlässigkeit durchgeführt. Dabei wurde fest-
tellt, daß sogar nach vielen Tagen in einem Oso-
ter mit einer Membran, die für einen Teil des
ymers permeabel ist, kein richtiges Gleich-
vicht erreicht wird. Die Gleichgewichtstheorie
solche Osometer wird entwickelt und zeigt, daß
erster Annäherung die Verteilung der durch-
tenden gelösten Substanz innerhalb der beiden
ometerzellen von der Gegenwart nicht-perme-
ender gelöster Substanz unbeeinflußt bleibt. In
eiter Näherung wird diese Verteilung zwar be-
flußt, aber sie wirkt sich nicht auf den osmoti-
en Druck aus. Einige kurzzeitige Experimente
gen auch, daß, ist die Anzahl der permeierten
leküle vernachlässigbar klein ($t \to 0$), dann der
trag einer Molekülart zum osmotischen Gesamt-
ck kleiner als der Wert wird, der durch die
ichgewichtsthermodynamik gegeben wird, wenn
Membran dieser Molekülart gegenüber nicht
lständig impermeabel ist. Dieser Vorgang steht
der Permeabilitätstheorie von Membranen in
ereinstimmung, die sich auf die Gleichgewichts-
rmodynamik stützt.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Silberberg, A., J. Eliassaf und A. Katchalsky (Polymer Dept., Weizmann Inst. of Sci., Rehovot, Israel). **Temperaturabhängigkeit von Lichtstreuung und Eigenviskosität bei Polymeren mit Wasserstoffbrücken.** (J. Polymer Sci. **23**, 259 bis 284, 1957.)

Die Temperaturabhängigkeit der 90°-Streuung einer Reihe von Polymeren, die zur Bildung von Wasserstoffbrücken entlang der Kette befähigt sind, wurde, ebenso wie die Viskosität ihrer verdünnten wäßrigen Lösungen, untersucht. Während das M.G. dieser Substanzen nicht von der Temperatur beeinflußt wurde, erwiesen sich jedoch die osmotische Konstante B und die Grenzviskosität $[\eta]$ als stark temperaturabhängig. Gestützt auf die Schwankungstheorie und die experimentellen Ergebnisse werden B und ihre Temperaturabhängigkeit eingehend diskutiert. Es wird betont, daß B eine Meßgröße für die Wechselwirkungen zwischen den kinetischen Einheiten ist, die in der Lösung vorliegen, und daß seine Temperaturabhängigkeit Auskunft über Entropie und Energieänderungen gibt, die Konzentrationsänderungen begleiten. Diese Mengen werden berechnet und kurz diskutiert. Der Zusammenhang zwischen B und der Grenzviskosität $[\eta]$ wird im Lichte der Flory-Fox-Krigbaum-Theorie untersucht. Beziehungen, die Wärme, bzw. Entropie der Lösung betreffen, werden abgeleitet und als Vergleich benutzt. Die Übereinstimmung zwischen Theorie und Meßergebnissen ist zufriedenstellend.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Henglein, A. (Inst. f. physik. Chemie d. Univ. Köln). **Die Wasserstoffperoxyd-Bildung durch Ultraschall in wäßrigen Lösungen von Gemischen des Wasserstoffs mit Argon und mit Sauerstoff.** (Naturwiss. **44**, 179, 1957.)

Die Deutungen der H_2O_2-Bildung unter Ultraschalleinfluß in edelgas- und sauerstoffhaltigem Wasser führen zu der Folgerung, daß die Bildung von H-Atomen oder angeregten H_2-Molekeln und ihre Reaktion mit geringer zugesetzter O_2-Menge zu H_2O_2 gar nicht so selten anzunehmen ist.
H. H. Pfeiffer (Bremen)

Michaeli, J., J. T. G. Overbeek und M. J. Voorn (Van't Hoff Lab., Univ. of Utrecht, Niederlande). **Phasentrennung in Polyelektrolytlösungen.** (J. Polymer Sci. **23**, 443–450, 1957.)

Die in Lösungen von Biokolloiden und synthetischen Polyelektrolyten mögliche Trennung in zwei flüssige Phasen (Komplex-Coacervation) kann, wie hier theoretisch an zwei thermodynamischen Modellen gezeigt wird, durch elektrostatische Wechselwirkung bedingt sein. Das eine Modell sieht elektrisch geladene, steife, zylindrische Stäbchen und die äquivalente Menge an Gegenionen vor, das andere soll zwei Arten von Makro-Ionen entgegengesetzter Ladung enthalten. Für beide Modelle wird die Abnahme der elektrischen freien Energie bei der Phasentrennung durch die Zunahme der Entropie mehr als kompensiert. Auch der Einfluß von Polymerenkonzentration, Ladungsdichte und Salzgehalt ergibt sich direkt aus der thermodynamischen Durchrechnung dieser Modelle.
J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Booth, C., G. Gee und G. R. Williamson (Dep. of Chemistry, University of Manchester, Manchester, England). **Abweichungen vom Typ der Zufallsmischung in Systemen: Polymeres–Flüssigkeit.** (J. Polymer Sci. **23**, 3–8, 1957.)

Aus den Dampfdrucken von Gemischen von Äthylacetat mit natürlichem Kautschuk, die bei 25° und 50° im gesamten Mischbarkeitsbereich untersucht wurden, wird geschlossen, daß in diesen Systemen Abweichungen von der statistischen Mischung auftreten können, besonders in dem Bereich, in dem der Kautschuk fast gesättigt an Äthylacetat ist. Die beobachteten Mischungsentropien stimmen nämlich mit den gegenwärtigen statistisch-thermodynamischen Theorien nicht überein. J. Rasper (Frankfurt a. M.)

c) Anorganische Chemie

Pinter, T. und V. Karas (Zagreb). **Über den Nachweis des Ferro-Ions in wässerigen Pentacyanoaquo- und Hexacyanoferrat(II)-Lösungen, das unter dem Einfluß des Lichtes und der Mercuri-Ionen entsteht.** (Croat. Chem. Acta **28**, 107–112, 1956.) (Original deutsch).

Es wurde ein weiterer Beweis gegeben, daß bei der Zersetzung der wässerigen Lösung von Ferrocyanidionen die Ferroionen entstehen, und zwar entweder unter dem Einfluß von Licht oder der katalytischen Wirkung der Mercuri-Ionen. Die Versuche wurden mit dem Phenanthrolin durchgeführt, das auch mit sehr kleinen Mengen von Ferroionen in saueren Lösungen einen charakteristischen roten Triorthophenanthrolinferrokomplex bildet. Die Reaktion verläuft im Sonnenlichte schon innerhalb zwei Minuten. Mit dem Mercuri-Ionen als Katalysator ist die Reaktion bedeutend langsamer, kann aber durch Erwärmung auf 60° beschleunigt werden. Die Intensität der roten Farbe nimmt mit der Konzentration der Mercuri-Ionen zu.
E. Matijević (Zagreb, z. Z. Cambridge)

Doucet, Y. und S. Bugnon (Faculté des Sciences de Dijon, Frankreich). **Über die fortschreitende Kondensation der Molybdänsäuren.** (J. Chim. Phys. **54**, 155–161, 1957.)

Die Untersuchung des Verlaufes der kryometrischen und der Leitfähigkeitskurve von Molybdänsäure (gelbes Dihydrat oder Graham-Säure) gestattet die quantitative Formulierung einer bereits früher qualitativ ausgedrückten Theorie über die progressive Kondensation von molybdänhaltigen Radikalen. Demnach würde die monomere Form $(MoO_3)_3OH_2$ sein. Die Gleichgewichtskonstante zwischen den Radikalen mit den Molybdängehalten Mo_8, Mo_{12} und Mo_{16} müßte dann nach der Hypothese, die die bevorzugte Bildung eines bestimmten Polymeren ausschließt, 144,5 betragen, was eine schnell mit der Konzentration wachsende Kondensation bedeutet. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

d) Organische Chemie

Miller, S. L. (Gates and Crellin Labs. of Chem., California Inst. of Technol., Pasadena, Calif., USA). **Der Mechanismus der Aminosäurenbildung durch elektrische Entladung.** (Biochim. Biophys. Acta **23**, 480–489, 1957.)

Der Mechanismus der Synthese von Amino- und Hydroxysäuren aus Methan, Ammoniak, Wasser und Wasserstoff durch elektrische Entladung wurde eingehend untersucht. Blausäure und Aldehyde entstehen mit guter Ausbeute im Bogen und reagieren weiter unter Bildung von Hydroxynitrilen (Streckersche Methode). Die Hydrolysegeschwindigkeit der aus den Produkten der Bogenentladung gebildeten Aminonitrile ist hinreichend groß, um die Ausbeute an Aminosäure nach einwöchiger Dauer der Bogeneinwirkung zu erklären. Wurde dem Gasgemisch anstelle von NH_3 Stickstoff zugesetzt, so entstanden bei der Entladung die gleichen Produkte, jedoch mit geringerer Ausbeute. An Hand der Versuchsergebnisse werden einige Gesichtspunkte für die Synthese der organischen Verbindungen in den frühen Erdperioden diskutiert.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Kortüm, G., W. Theilacker und G. Littmann (Phys.-chem. Inst. d. Univ. Tübingen und Organ.-chem. Inst. d. Techn. Hochsch. Hannover). **Zur Photochromie der Dehydrodianthrone.** (Naturwiss. **44**, 114–115, 1957.)

Die unter Bestrahlen bei tiefen Temperaturen eintretende Grünfärbung der Verbindung, sogen. Photochromie (Bull. Soc. Chim. France [5] **17**, 1084, 1950), ist nach den mitgeteilten Versuchen vom thermochromen Molekelzustand und in Farbänderungen bei Erwärmen oberhalb 300° K (Chem. Ber. **83**, 508, 1950) verschieden.
H. H. Pfeiffer (Bremen)

f) Biologie und Medizin

Swoboda, P. A. T. (Dept. of Biochem., Univ. Coll., London, England). **Die Kinetik der Enzymwirkung.** (Biochim. Biophys. Acta **23**, 70–80, 1957.)

Die Differentialgleichung zur Beschreibung des Michaelis-Menten-Schemas, welches einen Zwischenkörper aus Enzym und Substrat voraussetzt, wurde für die Zeit- und Konzentrationsglieder so abgeändert, daß nur ein Geschwindigkeitsparameter übrigbleibt. In dieser Form läßt sie sich numerisch lösen. An Beispielen wird die Berechtigung des angewandten Näherungsschrittes gezeigt. Es werden die Wege aufgeführt, die die Ableitung der individuellen Geschwindigkeitskonstanten und der Molkonzentrationen des Enzyms aus kinetischen Messungen an der Gesamtreaktion gestatten. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Varga, L. und J. Gergely (Retina Foundation, Dept. of Ophthalmology, Massachusetts Eye and Ear Infirmary, and Harvard Medical School, Boston, Mass., USA). **Strömungsdoppelbrechung von aus dem Glaskörper isolierter Hyaluronsäure.** (Biochim. Biophys. Acta **23**, 1–6, 1957.)

Hyaluronsäure mit einem Proteingehalt von 2–3% wurde auf elektrophoretischem Wege isoliert. Bei verschiedenen Konzentrationen und in Medien mit unterschiedlicher Viskosität wurde die Strömungsdoppelbrechung des Präparates bestimmt, wobei die Geschwindigkeitsgradienten Werte bis zu 22000 sec^{-1} annahmen. Die Länge der Moleküle variierte hierbei zwischen 1550 und 1750 Å. Hinsichtlich der longitudinalen Teilchenachse ergab sich positives Vorzeichen für die Doppelbrechung. Auf Grund der experimentellen Ergebnisse wird eine geringe Polydispersität der untersuchten Hyaluronsäure vermutet, auch ergaben sich gewisse Hinweise für eine Flexibilität unter dem Einfluß von Scherung.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Jutisz, M., M. Kaminski und J. Legault-Démarc (Lab. de Chimie biol. de la Faculté des Sciences, Paris, und Service de Chimie Microbienne de l'Institut Pasteur, Paris, Frankreich). **Reinigung von Ovomucoid durch Zonenelektrophorese.** (Biochim. Biophys. Acta **23**, 173–180, 1957.)

Die Reinheit einiger Ovomucoid-Präparate, die ch zwei verschiedenen Methoden gewonnen wur-ı, wurde durch Elektrophorese auf Papier und lose, durch Immunoelektrophorese und Elektro-orese in einer Zellulosesäule untersucht. Alle tersuchten Präparate erwiesen sich dabei als terogen. Bei der Analyse in der Zellulosesäule ß sich ein Bestandteil mit antitryptischer Aktivi-: isolieren. Letzterer war homogen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Ledoux, L. (Lab. de Morphologie animale, iiv. libre de Bruxelles, Belgien). **Die aktiven uppen der Ribonuklease. V. Oxydation durch ft.** (Biochim. Biophys. Acta **23**, 121–127, 1957). Ribonuklease wird in Gegenwart von Luft-ıerstoff schnell inaktiviert, was sich durch die genwart von Glutathion-SH ausschalten läßt. ı Verlaufe der Oxydation treten neue Formen von oteinen auf, die sich auf chromatographischem ege trennen lassen. Diese zeigen schwache, aber ezifische Enzymaktivität, lassen sich jedoch rch Reduktionsmittel aktivieren. Die Ribonu-easen von verschiedenen Bezugsquellen unter-ıeiden sich teilweise beträchtlich hinsichtlich rer Oxydierbarkeit, was vermuten läßt, daß ztere vom Ausgangszustand des einzelnen Prä-rates abhängt. Bei Gegenwart von Glutathion-I oder Gelatine wird die Oxydation an der Luft rhindert; es sei denn, daß letztere durch die Ver-nnung der Lösung begünstigt wird. Diese Er-bnisse stützen die Hypothese, nach der die Ribo-klease wenig reaktionsfähige S-Gruppen ent-lt, die mit einer positiv geladenen Gruppe eine ativ stabile chemische Bindung eingehen und dererseits sehr wesentlich für die enzymatische tivität verantwortlich sind.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Cheng, P.-Y. (Rockefeller Foundation Virus bs., New York, N. Y., USA). **Absolutmenge an bonukleinsäure in Viren und Cytoplasma.** (Nature **9**, 426, 1957.)

Auf Grund der heute feststehenden Tatsache, ß im normalen Nukleoprotein des Cytoplasmas n Tier und Pflanze die Absolutmenge an Ribo-kleinsäure stets die gleiche ist und mit der in len pflanzlichen und tierischen Viren gefundenen ereinstimmt, wird folgende Theorie dargelegt: ne gleiche Grundeinheit der Ribonukleinsäure det sich in vielen Viren und den Nukleoprotein-rtikeln des Cytoplasmas, und man nimmt dafür ı Teilchengewicht von $1{,}7 \times 10^6$ an. Weiter wird rmutet, daß die Ribonukleinsäure vieler pflanz-her und tierischer Viren wahrscheinlich durch ı und denselben Mechanismus gebildet wird, nach lchem auch die Ribonukleinsäure der normalen rischen und pflanzlichen Zellen entsteht.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Krieg, A. (Biol. Bundesanstalt für Land- und rstwirtschaft, Institut für biol. Schädlings-kämpfung, Darmstadt). **Über Aufbau und Ver-hrungsmöglichkeiten von stäbchenförmigen In-ktenviren.** (Z. Naturforschg. **12b**, 120–121, 1957.) Elektronenmikroskopische Untersuchungen und fektionsversuche an Abbauprodukten stäbchen-miger Insektenviren in alkalischer Lösung wer-ı beschrieben. Die Beobachtungen lassen eine ymere Zusammensetzung der stäbchenförmigen rusteilchen vermuten.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Smalt, M. A., C. W. Kreke und E. S. Cook (Div. of Chem. and Biochem., Institutum Divi Thomae, Cincinnati, Ohio, USA). **Enzyminhibierung durch Phenylmercuriverbindungen.** (J. Biol. Chem. **224**, 999–1004, 1957.)

Durch eine Reihe von Phenylmercuriverbindungen, die z. T. erstmals hergestellt wurden, konnte bei einigen Enzymsystemen Inhibierung in etwa gleichem Ausmaße wie durch Phenylmercurihydroxyd erreicht werden. Dieser und andere Hinweise lassen vermuten, daß die wirksamsten Verbindungen völlig dissoziieren und als Phenylmercuriion wahrscheinlich in einer unspezifischen Weise auf die Enzyme einwirken. Folgende Reihenfolge hinsichtlich der Empfindlichkeit der Enzymsysteme gegenüber sämtlichen Phenylmercuriverbindungen war festzustellen: Bernsteinsäureoxydase > Cytochrom-Oxydase > Bernsteinsäurehydrogenase.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Deutsch, H. F. (Dept. of Physiol. Chem., Univ. of Wisconsin, Madison, Wis., USA). **Einige Eigenschaften einer Hyaluronsäure aus menschlichem Serum.** (J. Biol. Chem. **224**, 767–773, 1957.)

Aus zwei menschlichen Seren wurde eine stark asymmetrische kohlehydratreiche Substanz isoliert, die ein Molekulargewicht von etwa 58000 besitzt. Auf Grund ihres Gehaltes an Glucosamin, ihres Abbaues durch Hyaluronidase und ihrer physikalischen Eigenschaften handelt es sich wahrscheinlich um eine Hyaluronsäure.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Aladjem, F. und D. H. Campbell (Gates and Crellin Labs. of Chem., California Inst. of Technol., Pasadena, Calif. USA). **Immunochemische Heterogenität der Lipoproteine des menschlichen Plasmas.** (Nature **179**, 203–204, 1957.)

An einigen Plasma-Lipoprotein-Fraktionen wurde durch die serologische Adsorption von Antiseren festgestellt, daß sich Lipoproteine mit höherer von solchen mit niederer Dichte, wie auch zwei spezifisch leichte Präparate voneinander unterscheiden lassen. Auch durch die Agar-Diffusions-Platten-Methode nach Ouchterlony ließ sich die Heterogenität der Lipoproteine des menschlichen Plasmas nachweisen, was im Widerspruch zu früheren Untersuchungen anderer Autoren steht.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Rovery, M., M. Pilroux, A. Yoshida und P. Desnuelle (Lab. de chimie biologique, Faculté des Sciences, Marseille, Frankreich). **Über den Abbau des Chymotrypsinogens durch Chymotrypsin.** (Biochim. Biophys. Acta **23**, 608–620, 1957.)

Durch Chymotrypsin werden die Tyrosyl-Threonin-, Leucyl-Serin- und Asparagyl-Alanin-Bindungen des Chymotrypsinogenmoleküls hydrolysiert. Die Aktivierung der Hydrolyseprodukte, für welche der Name „Neochymotrypsinogen" vorgeschlagen wird, durch Trypsin beruht auf der Spaltung einer Arginyl-Isoleucin-Bindung und führt, genau wie die Autolyse des durch direkte Trypsinaktivierung aus Chymotrypsinogen entstehenden ϑ-Chymotrypsins zu Chymotrypsinen vom α-Typ.

Die hohe Spezifität des Aktivierungsvorganges zeigt sich darin, daß die durch Chymotrypsin bewirkte Spaltung einer Leucyl-Serin-Bindung, die von der Asparagyl-Isoleucin-Bindung nur durch zwei Reste getrennt ist, nicht zu einer Aktivierung des Zymogens führt.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

3. Grenzflächenerscheinungen

a) Grenzflächenstrukturen

Foss, J. (Department of Chem., University of Utah, Salt Lake City, Utah, USA). **Heterogene Katalyse intermediärer Reaktionsordnung und Adsorptionswärmen.** (J. Phys. Chem. **60**, 1012–1015, 1956.)

Mit Hilfe einfacher Modellvorstellungen wird eine mathematisch formulierte Beziehung zwischen der experimentellen Aktivierungsenergie einer unimolekularen Reaktion an einer Katalysatoroberfläche und der Adsorptionswärme abgeleitet. Für das Beispiel der Ammoniakzersetzung an Wolfram werden Zahlenwerte berechnet.

W. Blumrich (Frankfurt a. M.)

b) Grenzflächenspannung und Adsorption

Garden, L. A. und G. L. Kington (Chemistry Dept., University of Aberdeen). **Die thermodynamischen Eigenschaften von in Chabasit sorbiertem Sauerstoff.** (Trans. Far. Soc. **52**, 1397–1408, 1956.)

Anschließend an frühere Untersuchungen der thermodynamischen Eigenschaften von sorbiertem Argon (Trans. Far. Soc. **51**, 1558, 1955.) wurden jetzt kalorimetrische Messungen der Sorptionswärme von Sauerstoff in natürlichem Chabasit vorgenommen. Die differentialen und molaren Sorptionswärmen und Entropien wurden bei 90°K über den gesamten Konzentrationsbereich bis zur Sättigung bestimmt. Die Sorptionswärme hat bei einem Bedeckungs-(Füllungs-)grad von $\Theta = 0{,}75$ ein Maximum, das der Wechselwirkung der Moleküle untereinander zugeschrieben wird. Isothermen und Entropien werden an Hand der früher (Proc. Roy. Soc. A **234**, 24 und 35, 1956) beschriebenen Modelle diskutiert.

Für $\Theta < 0{,}7$ lassen sich die Beobachtungen richtig wiedergeben, wenn man dem sorbierten Sauerstoff einen Translationsfreiheitsgrad und zwei Schwingungsfreiheitsgrade gegen den Sorbenden zuordnet, für $\Theta > 0{,}7$ liegt eine lokalisierte Sauerstoffphase mit 5 Schwingungsfreiheitsgraden vor.

Daß die Messung der Adsorptionswärmen von Sauerstoff an zahlreichen Oberflächen größere Werte als die von Argon ergab, hängt wahrscheinlich mit der Verringerung der Rotationsmöglichkeiten des adsorbierten Sauerstoffmoleküls zusammen. W. Blumrich (Frankfurt a. M.)

Benesi, H. A. (Shell Development Co., Emeryville, Calif., USA). **Acidität von Katalysatoroberflächen. I. Säurestärken, gemessen mit Hilfe der Farben adsorbierter Indikatoren.** (J. Am. Chem. Soc. **78**, 5490–5494, 1956.)

„Hammett-Indikatoren" ermöglichen mit einfachen Mitteln die Messung der Acidität von Oberflächen zur Testung von Krackkatalysatoren. Untersucht wurden an Silikagel adsorbierte schwerflüchtige Säuren, verschiedene Tone und synthetische Krackkatalysatoren. Wichtigste Ergebnisse: 1. Die Stärke von Säuren auf Silikagel steigt mit steigendem Bedeckungsgrad. 2. Getrocknete Tone und Katalysatoren sind besonders sauer und lassen sich durch Behandlung mit Natronlauge nicht vollständig neutralisieren, dagegen leicht mit Ammoniak. 3. Ungebrauchte SiO_2-Al_2O_3-Katalysatoren sind mindestens so stark sauer wie 90%ige Schwefelsäure. 4. SiO_2-MgO-Katalysatoren sind schwächer sauer. W. Blumrich (Frankfurt a. M.)

Trapnell, B. M. W. (Dept. of Inorg. and Phys. Chem., Liverpool University, Liverpool, England). **Die Sorption von Paraffin an reinen Metallen. I. Das Verhalten verschiedener Metalle gegenüber CH_4 und C_2H_6.** (Trans. Far. Soc. **52**, 1618–1622, 1956.)

Kleine Mengen von Methan und Äthan werden bei — 78°C und darüber schnell von im Vakuum aufgedampften Schichten von W, Mo, Ta, Cr, Rh, Pd und Ti aufgenommen (30 min Versuchsdauer bei $5 \cdot 10^{-3}$ Torr). Die hier in erster Linie durch die Sorptionsgeschwindigkeit bestimmten sorbierten Mengen nehmen mit steigender Temperatur zu (aktivierte Adsorption), bedecken aber bei Temperaturen bis zu 70°C in keinem Falle die gesamte Oberfläche (Vergleich mit H_2- oder O_2-Chemisorption).

Fe, Co und Ni sorbieren Methan bis 70°C nicht und Äthan nur sehr wenig, was evtl. einer Erhöhung der Aktivierungsenergie der Sorption durch den Ferromagnetismus zugeschrieben werden kann. W, Mo und Rh machen oberhalb 0°C aus Äthan Wasserstoff frei. Bei Rh entspricht die bei 70° entstehende Wasserstoffmenge einem Abbau bis mindestens zur C_2H_4-Oberflächengruppierung.

Es wird angenommen, daß die katalytische Aktivität der Metalle gegenüber dem H-D-Austausch bei Paraffinen mehr von der Sorptionsgeschwindigkeit als von der Energie bestimmt wird.

Die Aktivität von Fe, Co und Ni bei der Fischer-Tropsch-Synthese wird mit der langsamen Sorption (und damit Desorption) von C-H-Komplexen an ihren Oberflächen in Verbindung gebracht.

W. Blumrich (Frankfurt a. M.)

French, C. M. und J. P. Howard (Dept. of Chemistry, Queen Mary College, Mile End Road, London E. 1). **Magnetochemie der Adsorption von Ionen der seltenen Erdmetalle an Silikagel.** (Trans. Far. Soc. **52**, 102–105, 1956.)

Die Adsorption von Salzen der seltenen Erdmetalle an Kieselsäuregel aus wäßriger Lösung wurde durch Suszeptibilitätsmessungen untersucht. Die gefundenen Werte für die effektiven magnetischen Momente der adsorbierten Ionen stimmen gut mit den theoretisch und experimentell mit anderen Systemen ermittelten Werten überein. Die Gültigkeit der einfachen Additivitätsbeziehung für die Berechnung der magnetischen Suszeptibilität adsorbierter Ionen wurde bestätigt.

W. Blumrich (Frankfurt a. M.)

French, C. M. und J. P. Howard (Dept. of Chemistry, Queen Mary College, Mile End Road, London E. 1). **Magnetochemie der Adsorption von Ionen aus Lösungen.** (Trans. Far. Soc. **52**, 996–998, 1956.)

Die Messungen der magnetischen Suszeptibilitäten von an Silikagel adsorbierten Ionen (vgl. vorstehendes Ref.) wurden auf U^{3+}, U^{4+} und Elemente der Platingruppe ausgedehnt. U^{3+} und U^{4+} zeigen bei der Adsorption keine Veränderung. Die Elektronenkonfigurationen der adsorbierten Ionen der Pt-Gruppe scheinen dsp^2 und d^2sp^3 zu sein, jedoch sind wegen der Anomalien im magnetischen Verhalten dieser Ionen auch andere Deutungen nicht auszuschließen.

W. Blumrich (Frankfurt a. M.)

Kington, G. L. (Chemistry Dept., University of Aberdeen, z. Z. Chemistry Dept., Imperial College, S.W. 7). **Interpretationen der Sorptionswärme von Argon in Chabasit.** (Trans. Far. Soc. **52**, 475–480, 1956.)

Die Sorptionswärmen (bei konstantem Bekungsgrad) für die Sorption von Molekülen in er starren „Käfig"-Struktur werden abgeätzt und die Ergebnisse mit den für die Sorption Argon in natürlichem und Ca-Chabasit experintell ermittelten Werten verglichen.
Es wird gezeigt, daß die durch die Kristallstruk- des Chabasits festgelegte Käfiggröße ausreicht, rgonatome in ihrem Gleichgewichtsabstand aufehmen, während 3 Atome in den kleineren äfigen" zusammengedrängt werden müssen. ange die Gleichgewichtsabstände eingehalten den können, steigt die Sorptionswärme, das sammendrängen führt jedoch zu ihrem Absin, woraus ein Maximum der Sorptionswärme für en bestimmten Bedeckungsgrad resultiert. Die öße des Maximums stimmt qualitativ mit der aus dem Modell ergebenden überein.

W. Blumrich (Frankfurt a. M.)

Benson, G. C., E. W. Channen und R. Mctosh (The Pure Chem. Div., Nat. Res. Counc., awa, and the Chem. Depart., Univ. of Toronto, ada). **Eine Abschätzung des Beitrages induzierter Dipole zur Orientierungspolarisation von Adbaten.** (J. Coll. Sci. **11**, 593–607, 1956.)
Die Orientierungspolarisation eines an der (100)-che eines Natriumchlorid-Gitters adsorbierten arisierbaren Dipolmoleküls wurde abgeschätzt. wird gezeigt, daß trotz des großen, durch das xtrische Feld der festen Oberfläche induzierten ments diese Polarisation klein bleibt. Außerdem gt sich, daß die Orientierungseffekte von durch erflächenfelder induzierten Dipolen bei unpolaAdsorbaten unbedeutend sind. Die Autoren mmen zu dem Schluß, daß die Berechnung der arisation aus den experimentellen Daten auf xakten Formeln beruht, wenn für die Polarirbarkeit von Molekülen im adsorbierten Zund höhere Werte angegeben werden als im gasmigen Zustand.

G. Reske (Frankfurt a. M.)

Knacke, O. und I. N. Stranski (Berlin). **Kristalltracht und Adsorption.** (Z. Elektrochemie **60**, –822, 1956.)
Solange es eine wissenschaftliche Mineralogie t, besteht auch das Problem der Kristalltrachtnnigfaltigkeit der kristallisierten Mineralarten. lreiche Theorien über die Ursachen der Erscheig sind schon entwickelt worden, vielen von en lag der Gedanke einer grundsätzlichen ieubedingtheit zugrunde, wenn auch die Anten über den Mechanismus der Vorgänge, je h dem Wissensstande, recht unterschiedlich en. Auch das Experiment legte seit langem e, daß für einen weiten Erfahrungsbereich die genwart von Fremdstoffen (einschl. „Lösungstel") maßgebend sei.
Die energetische Molekulartheorie von Kossel Stranski hatte die Schau der Kristallhstumsvorgänge auf die modernste mögliche ndlage, die Kristallstruktur und die Gitterfte nach Art, Maß und Richtungsabhängigkeit, ellt. Die ersten für Modellstrukturen gegebenen ätze betrafen idealisierte „reine" Bedingungen. e Kristalltrachtverschiedenheit war hieraus t ableitbar. Die Theorie bedurfte der sehr wichn Erweiterung, auch dies auf der gleichen theoschen Grundlage zugleich thermodynamischer kinetischer Überlegungen verständlich zu hen.

Die vorliegende Abhandlung (vgl. schon I. N. Stranski, Propriétés des surfaces des cristaux. Faciès cristalline à l'état pur et en présence de substances étrangères. Bull. Soc. franç. Minér. Crist. **79**, 359–382, 1956) schenkt uns jetzt den ersten Umriß dieser Erweiterung der allgemeinen Theorie für einen von eigenem Gas umgebenen Kristall. Zunächst wird thermodynamisch gezeigt, daß Fremdadsorption eine Erniedrigung der spezifischen freien Oberflächenenergie σ ergibt, und eine Abschätzung der Abhängigkeit von der relativen Belegungsdichte unter Benutzung der idealisierten Langmuirschen Adsorptionsisotherme und thermodynamischer Grundwerte abgeleitet, die zeigt, daß sie erheblich sein kann und an die Größenordnung der σ-Werte mancher reiner Kristalle heranreicht – es ist also eine Änderung der Gleichgewichtsform zu erwarten. In Schmelzen oder Lösungen muß die Auswirkung größer sein als im Dampf. Weiter ergibt eine Abschätzung mit Hilfe der gleichen Adsorptionsisotherme, daß starke Adsorption und damit erhebliche σ-Erniedrigung bei hohen Werten λ/T (λ Adsorptionswärme) $\geq \sim 18$ cal/grad. Mol, also im Bereich aktivierter Adsorption, zu erwarten sind, wobei starke Unterschiede in den λ für verschiedene Kristallflächen sich für die Belegung und somit $A\sigma$ entsprechend auswirken. Unabhängig von Formänderungen hat diese Adsorption stets zur Folge, daß der stabile Kristallkeim, zu einer bestimmten Übersättigung gehörig, bei Adsorption kleiner als bei reinem Wachstum ist, also die Keimbildung erleichtert wird.

Anschließende Modellbetrachtungen beschränken sich als Beispiel auf ein einfach-kubisches Gitter und für das adsorbierte Gas auf eine hypothetische Molekel mit 3 Adsorptionsvalenzen in drei zueinander senkrechten Richtungen in Entsprechung zu den 3 Würfelnormalen des kubischen Kristalls, so daß große Unterschiede in der Adsorption auf (100), (110), (111) zustandekommen. Im Zusammenhang mit dieser wechselnden „Stärke" der Adsorption geschieht eine entsprechende gestufte Erniedrigung in σ, was so zu ungunsten von (100) ausfällt, daß neben dieser für den reinen Zustand alleinigen Gleichgewichtsfläche die anderen beiden nunmehr an der Gleichgewichtsform auftreten. Ein Beispiel zur groben Orientierung wird auf Grund einiger Annahmen vorgerechnet.

Auch die Bedingungen für die Entstehung von Flächenkeimen sind unter dem Einfluß der Fremdadsorption völlig verändert. Aus der durch die starke Adsorption der Stufen auf der Würfelfläche bedingten Herabsetzung der freien Randenergie erklärt Verf. die Herabsetzung der Keimbildungsarbeit für den Flächenkeim und damit also letztlich die Möglichkeit der Eliminierung der Fläche von der Gleichgewichtsform. Auch die Form des Stufenkeims ändert sich. Demgegenüber tritt für die gestuften „unvollständigen" Flächen (110) und (111) in Abhängigkeit von neu auftretenden Randenergien eine Keimbildungsarbeit auf, die am reinen Kristall nicht nötig war.

Der exakten Anwendung dieser Theorie auf praktische Beispiele stehen noch viele Schwierigkeiten im Wege, vor allem wegen der mangelnden quantitativen Daten zur Fremdadsorption an den verschiedenen (hkl) jeglicher Kristallart. Verf. steht indes nicht an, bekannte Beispiele von Trachtänderungen auf die gekennzeichnete Weise thermodynamisch als gedeutet anzusehen, wobei

freilich in keinem Fall im einzelnen einleuchtende Mechanismen der Kinetik der Grenzflächenvorgänge aufgezeigt wurden. Bisherige Versuche aus der Praxis, sich solche aus der Struktur und aus gewissen Strukturanalogien plausibel zu machen, scheint Verf. für unstatthaft zu halten. Hierüber scheint das letzte Wort noch nicht gesprochen. Die Theorie sollte die Verknüpfung zu solchen in der Praxis bisher bewährten Begriffen suchen und zur thermodynamischen Läuterung etwa bedenklicher bisheriger Formulierungen beitragen, um den gewünschten Fortschritt zu bringen. – Die genauere Deutung des bekannten interessanten Trachtwechsels bei NaCl-Wachstum aus reiner wäßriger Lösung allein in Abhängigkeit vom Übersättigungsgrad (100) → (111) sollte rechnerisch vor allem angegangen werden. Auf die vom Ref. im Schrifttum qualitativ bereits verwendeten Fakten einer besonders starken Blockierung der Halbkristallagen als „typischer Wachstumsstellen" durch adsorbierte fremde Molekeln wie auch der Änderung der Oberflächendiffusion arteigener Bausteine durch ihre Anwesenheit wird gleichfalls hingewiesen, alles Komplizierungen des theoretisch idealisierten Wachstumsvorgangs unter dem Einfluß der Adsorption.

Abschließend wird auch der Übergang vom Ideal- zum Realkristall auf der Basis der Schraubenversetzungen vollzogen. Es ergibt sich, was zunächst vielleicht etwas überraschend erscheint, daß die Korrespondenz von Keimbildung beim Idealkristall und kleinem Kondensationskoeffizienten des Realkristalls auch für den Fall der Adsorption bestehen bleibt. H. Seifert (Münster i. W.)

Seifert, H. (Münster i. W.). **Strukturgelenkte Adsorption organischer Moleküle auf Quarzoberflächen.** (Z. Elektrochemie **60**, 848–854, 1956.)

Der Vortrag gibt den letzten Stand der Auffassungen des Verf. über die Theorie von der Oberflächenaktivität der Stäube und berichtet über molekulare strukturbedingte selektive Adsorptionsprozesse von Aminosäuren und einfachen Peptiden an Grenzflächen von Quarz und anderen silikoseverdächtigen Substanzen, die in Vergröberungserscheinungen als orientierte Aufwachsungen (Epitaxie) sichtbar gemacht werden. Diese Aufwachsungen wurden vornehmlich nach dem Sublimationsverfahren im Fein- und Hochvakuum erzielt; doch gelangen sie, z. T. statistisch schlechter, auch durch Sublimation in Luft und aus Lösungen – das hängt von der jeweiligen Stabilität dieser Substanzen ab, über die in dieser Hinsicht auch neue Erkenntnisse bekannt gemacht werden. Die Überprüfung der Sublimate geschah papierchromatographisch und röntgenographisch. Für einige Fälle (Glycin, Oxyprolin) wurden kristallographisch definierte Orientierungsgesetze abgeleitet. Man findet meist nur eindimensional bedingte Keimorientierung. Auch konnten auf R- und L-Quarz keine Unterschiede festgestellt werden. – Von besonderem Interesse sind merkwürdige, bei gleichzeitiger Sublimation der genannten Substanzen entstehende Mischsublimationen, deren wahrer Charakter noch aufzuklären ist.

Die Bedeutung dieser Versuchsergebnisse liegt in den biogenetischen Folgerungen, die gezogen werden. Sie werden als Modelle von Grenzflächenvorgängen im Organismus bei der Entstehung der Silikose gewertet. Zumal die Effekte hinsichtlich der hier vermuteten Einzelbausteine der Proteine selektiv sind, wird der Quarz als Kontakt-Katalysator für Umlenkungen von Reaktionsnormen (A. Butenandt) im biologischen Milieu angesehen. Er ist eine falsche „Matrize" für die Biosynthese von Eiweiß, dem andersartigen kollagenreichen Eiweiß der silikotischen Faserbildungen, Knötchen und Schwielen. Die modellmäßig erzeugten Adsorptionsprozesse sind die primären Ereignisse der Reaktionskette, die zur Silikose führt; ohne diese „richtigen" Matrizen der Oberflächen der Staubpartikel keine Silikose.

In diesem Zusammenhang ist es wichtig festzustellen, daß analoge Versuche an der quarzartig struierten Modifikation von Aluminiumphosphat ($AlPO_4$) – vgl. H. Seifert, Naturwiss. **43**, 156 (1956) – ergebnislos verliefen. Demnach wirkte $AlPO_4$ nicht silikogen, was mit andersartigen Versuchsergebnissen von Helferich und Rüttner in Übereinstimmung steht.

Physikalisch-chemisch gesehen zeigt sich bei näherer Betrachtung der gefundenen Effekte ein Einfluß von Feinheiten der Elektronenstruktur der katalytisch wirkenden Grenzflächen, denen durch Parallelversuche an solchen von Silikaten noch weiter nachzugehen sein wird.

H. Seifert (Münster i. W.)

Wartenberg, H. v. (Anorgan. Chem. Inst. der Univ. Göttingen). **Benetzung durch geschmolzene Salze.** (Angew. Chemie **69**, 258–262, 1957.)

Die Benetzungsfähigkeit fester Unterlagen durch geschmolzene Salze, die in der Technik eine große Rolle spielt, hängt entscheidend von der Anwesenheit von Sauerstoff ab. In systematischen Versuchen, bei denen Alkali- und Erdalkalichloride und -sulfate in einer Quarzapparatur unter N_2, O_2, CO_2 oder HCl auf Plättchen von Quarzglas, Siliziumkarbid, Platin, Graphit und Gold geschmolzen wurden, konnte festgestellt werden, daß Benetzung nur erfolgt, wenn O^{2-}-Ionen aus der obersten Wandschicht mit O^{2-}-Ionen der Salze in Austausch treten können. Die in den Chloriden enthaltenen O^{2-}-Ionen entstammen chemischen Reaktionen beim Schmelzen an der Luft, Sulfate und Silikate können durch spurenweisen Zusatz von Na_2O, Al_2O_3 usw. präpariert werden. Die untersuchten Unterlagen, selbst Gold bis 900°C, enthielten sämtlich O^{2-}-Ionen adsorbiert, lediglich auf Graphit können sich in der Hitze keine adsorbierten O^{2-}-Ionen halten.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Stauff, J. (Inst. f. Physik. Chemie der Univers. Frankfurt a. M., Robert-Mayer-Str. 11). **Beitrag zur Thermodynamik der Grenzflächenaktivität.** (Z. phys. Chemie, N.F. **10**, 24–44, 1957.)

Die Berechnung der partiellen molaren freien Enthalpieänderung der Grenzflächenadsorption erfolgte bisher im allgemeinen unter der Annahme eines idealen, monomolekularen Grenzflächenfilmes (Langmuir, v. Szyszkowski). Bereits Frumkin verwandte jedoch in seiner Gleichung ein dem van der Waalsschen Kohäsionsdruck entsprechendes Glied. In der vorliegenden Arbeit wird gezeigt, daß die Verhältnisse in nichtidealen Grenzschichten sehr gut beschrieben werden können, wenn diese als reguläre Mischungen aufgefaßt werden, wobei die Aktivitätskoeffizienten der adsorbierten und der Lösungsmittelmoleküle als Funktionen der adsorbierten Molzahlen ausgedrückt werden. Die hierbei gewonnene Beziehung gestattet zudem die Berechnung der partiellen molaren freien Enthalpie der Kondensation und Expansion der adsorbierten Moleküle.

Im zweiten Teil wird an aus der Literatur entnmenen Grenzflächenspannungswerten aliphaher Alkohole und Fettsäuren die gute Übereinnmung mit der Theorie der „regulären" Grenzicht nachgewiesen und zugleich festgestellt, daß Attraktion der Paraffinketten nur einen gegen Beitrag zur Änderung der freien Enthalpie Grenzflächenadsorption liefert.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Zimmermann, J. R., B. G. Holmes und A. Lasater (Magnolia Petroleum Company, ld Research Laboratories, Dallas, Texas, USA). **tersuchung des an Kieselsäuregel adsorbierten ssers nach der Kernresonanztechnik.** (J. Phys. em. **60**, 1157–1161, 1956.)

Bei Wasser, welches an Kieselsäuregel adsorrt ist, kann mit Hilfe von Messungen der magnehen Kernresonanz festgestellt werden, ob verliedene Arten von adsorbierten Wassermolekülen liegen. Ist die Oberflächenkonzentration größer, für zwei dicht gepackte Moleküllagen erforderi ist ($\vartheta > 2$), so sind zwei Arten erkennbar, mlich solche, die der ersten am Kieselsäuregel sorbierten Molekülschicht angehören, und solche, an dieser adsorbiert sind. Für $\vartheta < 2$ verschwinder Unterschied. Bei $\vartheta < 0{,}5$ macht sich eine nahme der intermolekularen Wechselwirkung tlich bemerkbar. Die Ergebnisse lassen sich alitativ mit früheren dielektrischen Messungen n Kurosaki in Übereinstimmung bringen.

H. Lange (Düsseldorf)

Jones, A. L. (Chemistry Dept., Royal Military lege of Science, Shrivenham, Berks). **Die Abption von Carboxylatester-Dämpfen durch dünne rozellulosefilme.** (Trans. Faraday Soc. **52**, 1408 1413, 1956.)

Die Ergebnisse über die Absorption verschiedeEster lassen sich durch die früher theoretisch geleitete Gleichung $\log (f_1/f_{01}) = -C\eta^2$ bereiben, wobei f_1 und f_{01} die Fugazitäten des mpfes über dem Nitrozellulosefilm bzw. über n reinen Ester sind, während η die reziproke nl der von 100 g Nitrozellulose absorbierten le des Esters angibt. Die Konstante C hat für Ester nahezu den gleichen Wert; dieser kommt n früher für eine Reihe von Ketonen gefundenen rt sehr nahe. Daraus wird geschlossen, daß für de Arten von Verbindungen der Mechanismus Absorption durch die Nitrozellulose der gleiche nämlich Wechselwirkung zwischen den Carbo- und den Nitrogruppen.

H. Lange (Düsseldorf)

c) Elektrische Grenzflächenerscheinungen

Michel, J. (Laboratoire de Chimie Physique, rue Pierre Curie, Paris). **Beitrag zum Studium Oberflächenpotentials von Fettsäuren.** (J. Chem. ys. **54**, 206–230, 1957.)

I. *Meßmethoden*

Zur Bestimmung des Beitrages, den ein Oberhenfilm zum Volta-Potential Flüssigkeitsoberhe-Gas leistet, müssen zwei Potentialmessungen genommen werden, einmal bei reiner Oberfläche, andere Mal nach Auftragen des Filmes. In der liegenden Arbeit wird die Potentialdifferenz schen der Flüssigkeit und einer parallel zu deren erfläche angebrachten Metallplatte durch Ionion bestimmt, wobei ein auf die Platte aufrachtes Polonium-Präparat als ionisierende Strahlungsquelle dient. Die Spannungsmessung erfolgt mittels eines mit einer Elektrometerdoppeltriode kombinierten Potentiometers.

II. *Oberflächenpotentiale von Myristinsäure*

Als sehr schwache Säure hat Myristinsäure ein negatives Potential für den gasartigen und ein positives für den kondensierten Film. Bei der Untersuchung des Einflusses von p_H-Wert und Ionenkonzentration auf die Gestalt der Spannungs- und der Druckkurve wurde eine Oberflächenassoziation bei p_H 7,6 beobachtet.

III. *Studium des Übergangsbereiches*

Im Übergangsbereich, in welchem beide Phasen anwesend sind, wird das Phasenverteilungsverhältnis durch die Meßanordnung beeinflußt, indem die kondensierte Phase durch die Elektrode unter die Oberfläche gedrückt wird. Nach Verbesserung der Meßtechnik wurde keine Diskontinuität im Oberflächenpotential mehr beobachtet.

IV. *Oberflächenpotentiale von Laurinsäurefilmen, die durch Ausbreitung u. durch Adsorption entstanden*

Mittels einer besonderen Technik wurde das Oberflächenpotential von Laurinsäurefilmen im Verlauf der Adsorption und im Gleichgewicht gemessen. Die Ergebnisse bestätigen die allgemeine Annahme, daß die Adsorption durch die Diffusion gesteuert wird, und erlauben die Berechnung der Diffusionskonstanten von Laurinsäure.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Watillon, A. (Université Libre de Bruxelles, Lab. Chim.). **Beitrag zur Oberflächenleitfähigkeit und zum Elektrokinetischen Potential kontinuierlicher Grenzflächen.** (J. Chim. Phys. **54**, 130–145, 1957.)

Eine Untersuchung des Verhaltens der Grenzfläche Glas/wäßrige-Elektrolytlösung mit Hilfe der elektrokinetischen Potentiale und der Oberflächenleitfähigkeit führte zur qualitativen Übereinstimmung mit der Theorie von Bikerman, der das Gouy-Chapman-Modell der diffusen Doppelschicht zugrunde liegt. Doch ist es notwendig, die Beweglichkeit der adsorbierten Ionen zu berücksichtigen, da diese einen Beitrag zum χ-Potential nach E. Lange liefern.

J. Stauff (Frankfurt a. M.)

Douglas, H. W. und D. J. Shaw (Dept. of Inorganic and Phys. Chem., Univ. of Liverpool, Liverpool 3, England). **Elektrophoretische Untersuchungen an Teilchenmodellen. Teil I: Beweglichkeit, Beziehungen zwischen p_H-Wert und Ionenstärke von Tröpfchen mit Protein-, Lipid- oder Polysaccharidoberfläche und für bestimmte Komplexe.** (Trans. Far. Soc. **53**, 512–522, 1957.)

Die nach einer Mikromethode bestimmte p_H-Abhängigkeit der Beweglichkeit wird für eine Reihe von Teilchenmodellen angegeben, die aus Kohlenwasserstofftröpfchen mit Protein-, Lipid-, Polysaccharid-, Nukleinsäuren- und/oder Protaminüberzügen bestehen, ferner für Substanz aus Bakterien. Auf den Zusammenhang zwischen Beweglichkeit und chemischer Struktur der adsorbierten Oberflächendichte wird hingewiesen; ferner diskutiert man die Anwendung der Funktionen über die p_H-Abhängigkeit der elektrophoretischen Beweglichkeit zur Aufklärung der Natur unbekannter Bakterienoberflächen. Weiter werden Methoden zur Unterscheidung zwischen Oberflächen verschiedener chemischer Zusammensetzung, aber ähnlicher p_H-Abhängigkeit der Beweglichkeit betrachtet.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Taylor, A. J. und F. W. Wood (Birkbeck Coll., London, W. C. 1, England). **Die Elektrophorese von Kohlenwasserstofftröpfchen in verdünnten Elektrolyt-Lösungen.** (Trans. Far. Soc. **53**, 523–529, 1957.)

Die elektrophoretische Beweglichkeit von Dekalintröpfchen in wäßrigem Medium wurde unter solchen Bedingungen bestimmt, wo die Einflüsse von Relaxation und Leitfähigkeit vernachlässigbar sind. Die Ergebnisse zeigen, daß spezifische Adsorption von Hydroxylionen eintritt. In jedem Falle läßt sich das einzelne Tröpfchen mit einem Riesenmolekül aus ionenfreier polybasischer Säure vergleichen, die durch den Zusatz von Hydroxylionen neutralisiert und dadurch zu einem negativen Ion wird. Die Kurve der p_H-Abhängigkeit der elektrophoretischen Beweglichkeit stellt somit eine Art Neutralisationsfunktion dar. In Lösungen mit sehr geringer Hydroxylionenkonzentration ist die Wasserstoffbindung zu vernachlässigen und das Teilchen ungeladen. Bemerkenswert ist, daß keine Ladungsumkehr bei steigender Acidität zu beobachten ist. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Hurd, R. M. und N. Hackerman (Defense Res. Lab. and Deptm. of Chem., The University of Texas, Austin, Texas). **Bestimmung des elektrokinetischen Potentials an massiven Metallen durch Messung des Strömungspotentials. II. Gold, Platin und Silber in verdünnten wäßrigen Elektrolyten.** (J. Electrochem. Soc. **103**, 316–319, 1956.)

Das elektrokinetische Potential von Platin, Gold und Silber in Berührung mit dest. Wasser wurde zu 60,8; 61,0 und 49,0 mV gemessen. Die Potentiale dieser Metalle wurden auch in KCl- und KOH-Lösungen in Abhängigkeit der Konzentration gemessen. In allen Fällen wurden Maxima beobachtet, mit Ausnahme von Gold in KCl. Diese Maxima hängen qualitativ mit den Löslichkeiten der entsprechenden Chloride und Hydroxyde zusammen. F. Peters (Hagen/W.)

4. Kolloide Systeme

a) Dispersionen

Constable, F. H. (Inst. f. physik. Chem. d. Univ. Istanbul, Istanbul, Türkei). **Wasserstoffperoxydzersetzung an kolloidem metallischem Ferrocyanid.** (J. Coll. Sci. **11**, 647–657, 1956.)

Die katalytische Aktivität der tiefgefärbten Cyanidkomplexe des Kupfers und Eisens bei der Wasserstoffperoxydzersetzung wurden experimentell untersucht. Für drei verschiedene Komplexe wurden Gleichungen entwickelt, nach denen die unimolekulare Geschwindigkeitskonstante der Reaktion in Abhängigkeit von der Menge des Katalysators, der Temperatur und des p_H-Wertes berechnet werden kann. Kupferferrocyanid erweist sich als der Katalysator mit der größten katalytischen Aktivität. Die Empfindlichkeit gegen p_H-Änderungen ändert sich im gleichen Sinne wie die katalytische Aktivität. Die Aktivierungsenergie nimmt in allen Fällen bei p_H-Zunahme ab.
G. Reske (Frankfurt a. M.)

Stubican, V., N. Lisenko und M. Wrischer (Jugoslavenska Akademija Znanosti i Umjetnosti Istraživački Laboratorij Poduzeča „Elektrosond" Institut „Ruter Bošković" – Yugoslav Academy of Science and Arts, Research Laboratory of „Elektrosond", and Institute „Ruter Bošković", Zagreb, Croatia, Yugoslavia). **Untersuchungen von Bentoniten II. Die Morphologie von Montmorillonitpartikeln und die Kristallform der freien Kieselsäure in einigen Bentoniten.** (Croat. Chem. Acta **28**, 239–248, 1956.)

Die chemische und mineralogische Zusammensetzung von Bentonitpartikeln, ihre Größe und Gestalt und die Viskosität ihrer Suspensionen wurden bestimmt. Die Messungen der Viskosität mit dem Rotationsviskosimeter von Epprecht zeigten, daß Suspensionen von Bentoniten, die freie Kieselsäure, hauptsächlich als Cristobalit, enthalten, eine kleinere Strukturviskosität und Thixotropie aufweisen. Unter den untersuchten Bentoniten enthielten diejenigen, in denen keine merklichen Mengen von Cristobalit festgestellt werden konnten, gut ausgebildete Kristalle von Montmorillonit mit stark ausgeprägten anisometrischen Eigenschaften. Die Autoren kommen zu dem Schluß, daß die Bildung dieser Kristalle durch ähnliche Bedingungen verursacht wird, die auch die Bildung von Quarz in Bentoniten begünstigen.
G. Reske (Frankfurt a. M.)

Ratner, I. M., T. A. Koreckaja und W. A. Kargin (Wissenschaftl. Forschungsinst. f. Kino u. Foto, Moskau). **Untersuchung der Struktur von Silbersolen.** (Kolloidnyj Ž. **18**, 468–469, 1956.)

Der Vorgang der Bildung und Alterung von Silbersolen wird elektronenmikroskopisch und elektronografisch (= elektronen-interferometrisch) untersucht. Dabei wird festgestellt, daß die Teilchen frisch bereiteter Silbersole amorphe Struktur haben. Im Laufe des Alterns erfolgt der Übergang in den kristallisierten Zustand. Es wird gezeigt, daß die Geschwindigkeit des Übergangs in den kristallisierten Zustand mit zunehmender Temperatur wächst. Der Mechanismus des Alterns ist bei Silberteilchen der gleiche wie bei Goldsolen.
K. Bloss (Frankfurt a. M.)

La Mer, V. K. und R. H. Smellie, jr. (Dept. of Chem., Columbia Univ., New York, N.Y. und Dept. of Chem., Trinity Coll., Hartford, Conn., USA). **Flockung, Absitzen und Filtration von Phosphat-Schlämmen. I. Allgemeines.** (J. Coll. Sci. **11**, 704–709, 1956.)

Die durch das Flockungs-, Absetz- und Filtrationsverhalten von Schlämmen hervorgerufenen Probleme werden zusammenfassend erörtert. Dabei werden die in den nachfolgenden Arbeiten untersuchten speziellen Schlämme eingehend beschrieben und die Ergebnisse der Bestimmung der Partikelgrößenverteilung, der Anzahl der Teilchen und ihrer Wanderungsgeschwindigkeit unter dem Einfluß einer Potentialdifferenz zusammengestellt. Elektrolyte erwiesen sich als unwirksam beim Versuch, durch ihren Einsatz eine Verbesserung von Flokkung, Absitzen und Filtration zu erreichen. Der erfolgreiche Einsatz spezieller Flockungsmittel, wie Kartoffelstärke, wird diskutiert.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

La Mer, V. K. und R. H. Smellie (Columbia University, New York, N.Y., USA und Trinity Coll., Hartford, Conn. USA). **Flockung, Absitzen und Filtration von Phosphatschlämmen. II. Stärken als Agenzien zur Verbesserung von Flockung, Absitzen und Filtration von Phosphatschlämmen.** (J. Coll. Sci. **11**, 710–719, 1956.)

Diese Publikation befaßt sich eingehend mit der Anwendung von Stärken als Flockungsmittel zur Verbesserung von Ausflockung und Filtration von

osphatschlämmen aus Florida. Die Methoden
Durchführung von reproduzierbaren quantita-
en Filtrationsmessungen werden beschrieben.
wirksamsten erwiesen sich Kartoffelstärken:
rch ihre Anwendung ließ sich bei manchen
hlämmen die Filtrationsgeschwindigkeit auf das
n- bis Fünfzehnfache steigern. Geringer war der
folg mit Kornstärke.
Das Flockungsvermögen der Kartoffelstärke
rde auf ihren Phosphatgehalt bezogen. Kationen,
unlösliche Phosphate zu bilden vermögen, müs-
anwesend sein, wenn vollständige Flockung er-
cht werden soll. Ein Strukturmodell für das
agulat wird diskutiert.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Smellie, R. H. jr. und V. K. La Mer (Trinity
l., Hartford, Conn. und Columbia University,
w York, N.Y., USA). **Flockung, Absitzen und
tration von Phosphatschlämmen. III. Absetz-
halten.** (J. Coll. Sci. **11**, 720–731, 1956.)
Zwei Arten von Absetzkurven ließen sich be-
achten, die entweder davon abhängen, daß die
ckung anfänglich schnell oder relativ langsam
läuft. Dem entsprechen beim Auftragen der
he der abgesetzten Schicht gegen die Zeit die
igungen, die am Anfang sehr groß oder fast Null
n können. Erfolgt zunächst das Sedimentieren
r schnell, so wird dadurch in der Regel das Vo-
nen des Abgesetzten größer sein, als wenn der
rgang zunächst nur langsam verläuft. Es konnte
ereinstimmung zwischen einer empirischen linea-
Gleichung, die die Absetzdaten von gut ausge-
ckten Schlämmen verwertet, und einer aus der
ömungstheorie abgeleiteten Beziehung erreicht
rden. Die theoretische Gleichung ist nur dann mit
empirischen identisch, wenn in jedem Augen-
ck die Dichte in der gesamten sedimentierenden
bstanz die gleiche ist. Diese Erscheinung läßt sich
rch dreidimensional vernetzte Struktur der Teil-
n deuten, wenn man annimmt, daß diese beim
dimentieren schrittweise und gleichförmig zu-
nmengedrückt werden. Bei diesem Prozeß kön-
n die Teilchen nicht unabhängig voneinander se-
nentieren. Die Struktur erstreckt sich kontinu-
ich über den gesamten sedimentierenden
hlamm, vorausgesetzt, daß genügend nicht-
ckendes Agens vorliegt.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Kleeberg, J. (Lab. for Expt. Gastroenterology,
thschild-Hadassah-Univ.-Hosp., Jerusalem, Isr.)
**er eine ungewöhnliche Form periodischer Aus-
lung.** (Experientia **13**, 107–108, 1957.)
In einem Agar-Gel bilden sich rhythmische Nie-
rschläge von Kaliumchlorid und Natriumcarbo-
. Das entstandene Calciumcarbonat fällt da-
gen unter ganz bestimmten Bedingungen hier
ht in den bekannten Liesegang-Ringen aus,
dern bildet voneinander völlig isolierte kleine
l kleinste Inselchen. Mit Schwermetallsalzen
r selbst mit Strontium- oder Bariumsalzen blieb
Effekt aus. Die Beobachtung wird kurz dis-
iert. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Elworthy, P. H. und L. Saunders (School of
armacy, Univ. of London, England). **Oberflächen-
ft und Stabilität von Lezithinsolen.** (J. Chem.
. **1957**, 330–335.)
Die Stabilität von Lezithinsolen in Gegenwart
Elektrolyten hängt von der Gewinnungs-
thode des Lezithins ab; wurde letzteres einer scharfen chemischen Einwirkung unterzogen, so liefert es nur sehr instabile Sole. Geringe Anteile von Seife im Lezithin verstärken die Stabilität beträchtlich. Bestimmungen der „Grenzflächenkraft" (d. h. derjenigen Kraft, die erforderlich ist, um einen Drahtring von bestimmtem Durchmesser durch die Grenzfläche Sol–Wasser zu drücken) an auf chromatographischem Wege hergestellten Lezithinsolen zeigen, daß sowohl ein-, wie auch zweiwertige Metallchloride an der Grenzfläche Sol - Wasser eine solche Kraft hervorrufen. Letztere ist durch den Instabilitätsgrad des Soles bestimmt. Die Grenzfläche Lezithin–Wasser verhält sich in vieler Hinsicht analog den Oberflächen einfacher Zellen. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Stamberger, P. (Calverton Chem. Corp., Baltimore 30, Md., USA). **Mechanische Stabilität kolloider Dispersionen.** (J. Phys. Chem. **61**, 127 bis 128, 1957.)
Bei der Untersuchung von K-Lauratlösungen, Dispersionen von festen Paraffinkohlenwasserstoffen, wie Nujol, Paraffin, mit hohem Schmelzpunkt und mikrokristallinem Wachsen hinsichtlich ihrer Empfindlichkeit gegenüber Rühren bei geringer Geschwindigkeit (60 U/min), wurde erneut festgestellt, daß das ζ-Potential keinen direkten Einfluß auf die mechanische Koagulation zeigt. Nach Unterbrechung des Rührens findet auch keine Koagulation mehr statt.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Nejmark, I. E., M. A. Piontkovskaja u. I. B. Slinjakova (Institut für Physikalische Chemie der Akademie der Wissenschaften der Ukrainischen SSR, genannt L. V. Pisarževskij-Inst., Kiew). **Die Koagulationsgeschwindigkeit von Kieselsäuresolen und die Struktur von trockenem Kieselgel.** (Kolloidnyj Ž. **18**, 61–66, 1956.)
Der Einfluß der Kieselsäurekonzentration im Sol, der Solbildungstemperatur, der Konzentration und der Natur der die Koagulation auslösenden Säure auf die Struktur von aus saurem Medium erhaltenen Kieselgelen wird untersucht. Die genannten Faktoren wirken sich stark auf den Koagulationsbeginn des Gels aus, sie haben aber praktisch keinen Einfluß auf die Struktur des gewonnenen Silikagels. Ebensowenig wirkt sich die Vorgeschichte der Kieselsäure-Hydrogelbildung auf die Porosität des Endproduktes aus.
K. Bloss (Frankfurt a. M.)

Rufimskij, P. V. (Staatliche V. I. Lenin-Universität Kasan). **Die Solvatisierung von Aluminiumoxadhydrat-Hydrosolen in wäßrigem Alkohol.** (Kolloidnyj Ž. **18**, 83–87, 1956.)
Nach einem modifizierten Bilenskij-Verfahren wurde die Solvatation eines höchstkonzentrierten Al_2O_3-Sols in einem großen Konzentrationsbereich von wäßrigem Alkohol untersucht. Mit der Veränderung des Alkoholgehaltes ändert sich die Sorption des Wassers, was anscheinend durch die höhere Alkoholsorption verursacht wird. Das Gebiet des thixotropen Erstarrens des Aluminiumoxydsols erscheint in demjenigen Kurventeil der „vorzugsweisen" Alkoholsorption, wo ein Anwachsen der Wassersorption zu beobachten ist. Der Anfang des Bereichs der thixotropen Erstarrung des Aluminiumoxydsols fällt nicht mit dem Kurvenminimum zusammen, sondern nach der Seite der höheren Alkoholkonzentration verschoben (71,1 bis 92,2%). K. Bloss (Frankfurt a. M.)

Čalyj, V. P. und E. M. Natanson (Institut für Allgemeine und Anorganische Chemie der Akademie der Wissenschaften der Ukrainischen SSR, Kiew). **Röntgenographische Untersuchung der dispersen Phasen von Eisen-Organosolen.** (Kolloidnyj Ž. **18**, 107 bis 110, 1956.)

Ein röntgenographisches Verfahren zur Größenbestimmung der Erstkristalle („Blöcke") der dispersen Phase von elektrolytisch aus 5%iger wäßriger $FeCl_2$-Lösung bei verschiedenen Kathodenstromdichten gewonnenen Eisen-Organosolen wird beschrieben. Bei Steigerung der Stromdichte von 5 auf 75 A/dm² wächst die Größe der Primärkristalle zunächst an und fällt dann. Die größten Erstkristalle werden bei 37,5 A/dm² erzielt (153 Å). Eine analoge Abhängigkeit ist für lockere kathodische Eisenabscheidungen zu beobachten, die sich aus einer 5%igen $FeCl_2$-Lösung beim Ändern der Kathodenstromdichte von 10 bis 75 A/dm² bilden. Die Maximalgröße der „Blöcke" der lockeren kathodischen Eisenabscheidungen ergibt sich bei 40 A/dm². Bei allen Kathodenstromdichten sind die Blöcke in der dispersen Eisen-Organosolphase kleiner als in den lockeren Eisenabscheidungen. Dies hängt mit den Blockbildungsbedingungen zusammen und zeigt sich gleichermaßen an feststehenden wie rotierenden Kathoden. Die eigentümliche Abhängigkeit der Blockgrößen von der Kathodenstromdichte kommt durch den unterschiedlichen Passivierungsgrad der Wachstumsflächen der Primärkristalle durch die sich bei der Elektrolyse bildenden Eisenhydrate zustande.

K. Bloss (Frankfurt a. M.)

de Sousa, P. und H. L. (Secção de Microscopia elettrônica da Universidade de São Paulo, Brasil). **Präparation kolloiden Aluminiumoxydhydrats mit anisometrischen Teilchen.** (Naturwiss. **44**, 113–114, 1957.)

Die Sole mit Boehmit-Struktur und fibrillären oder platten Teilchen werden durch Erwärmen von Aluminiumhydroxydgelen dargestellt, indem eine 1-molare Aluminiumchloridlösung mit dem dreifachen Volumen einer einmolaren Ammoniumhydroxydlösung präzipitiert wird. Nach kräftigem Waschen wird mit vierfacher Menge dest. Wassers zentrifugiert. Das Gel von p_H 6,5 kann mit HCl auf p_H 5,5 zu einem mehr stabilen Sol gebracht werden; dieses besteht aus kugeligen Teilchen amorphen Aluminiumhydroxyds. Nach 2tägigem Kochen entsteht ein viskoses undurchsichtiges Sol mit fibrillaren Teilchen und mit deutlicher Doppelbrechung und Dityndallismus. Ein weiteres Darstellungsverfahren wird gleichfalls mitgeteilt.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

c) Aerosole und Schäume

Zebel, G. (Bochum). **Theoretische Untersuchungen zur Koagulation.** (Vortrag auf dem 3. Aerosolkongreß, Bad Lippspringe 1957.)

Der Verfasser führte theoretische Untersuchungen über die Stabilisierung feinteiliger Aerosole mittels einer gleichsinnigen elektrischen Aufladung der Teilchen durch. Für verschiedene Ausgangskornverteilungen wurden mit Hilfe einer elektronischen Rechenmaschine die Veränderungen in bezug auf Teilchengröße und -zahl als Funktion der Zeit errechnet. Für stark gleichsinnige Teilchenladungen geht die Koagulationshemmung exponentiell mit dem Produkt der Teilchenladungen. Bei entgegengesetzter Teilchenladung tritt eine Koagulationsförderung ein, die proportional dem Produkt der Teilchenladungen ist.

H.-W. Georgii (Frankfurt a. M.)

d) Assoziationskolloide

Tanaka, N. und R. Tamamushi (Dept. of Chem., Faculty of Sci., Tohoku Univ., Sendai, Japan). **Ampèrometrische Titration von Dodecylpyridinumbromid mit Natriumdodecylsulfat.** (Nature **179**, 311–312, 1957.)

Unter geeigneten Bedingungen ist der Diffusionsstrom bei 1,325 V der Konzentration an Dodecylpyridinumbromid im Bereiche von 0,06–2,0 mMol in alkalischer, Polyoxyäthylenlauryläther-haltiger Lösung proportional. Ferner ist bekannt, daß bei der Reaktion zwischen Kationen- und Anionenseifen in wäßriger Lösung oft ein praktisch unlösliches Präzipitat entsteht. Seitens der Autoren wurde nun auf der Grundlage dieser Erkenntnisse ein Analysenverfahren zur Titration von Dodecylpyridinumbromid mit einer Anionenseife und umgekehrt ausgearbeitet, das die bisher bekannten Methoden an Einfachheit und Genauigkeit wesentlich übertrifft.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Shinoda, K. (Department of Physical Chemistry, Faculty of Engineering, Yokohama National University, Minamiku, Yokohama, Japan). **Die kritischen Mizellbildungskonzentrationen in wäßrigen Lösungen von Kaliumalkantricarboxylaten.** (J. Phys. Chem. **60**, 1439–1441, 1956.)

Die kritischen Mizellbildungskonzentrationen (*CMC*) für drei Verbindungen der allgemeinen Formel $R\,CH\,(COOK)\,CH\,(COOK)_2$, wobei R je eine geradkettige Alkylgruppe mit 6, 10 und 14 *C*-Atomen darstellt, wurden bei 25° gemessen. Es besteht auch in dieser Reihe eine lineare Beziehung zwischen dem Logarithmus der *CMC* und der Zahl der *C*-Atome in der Kohlenstoffkette. In Verbindung mit früher erhaltenen Daten an langkettigen Verbindungen mit einer und mit zwei Carboxylgruppen können die Kohäsionsenergie und die elektrostatische Energie pro langkettiges Ion in den Mizellen ermittelt werden. Die erhaltenen Werte stimmen mit theoretisch berechneten Werten überein.

H. Lange (Düsseldorf)

Kushner, L. M., W. D. Hubbard und A. S. Doan (Surface Chem. Sect., Nat. Bur. of Stand., Washington 25 DC). **Lichtstreuungsmessungen an fraktionierten nichtionigen Detergentien.** (J. Phys. Chem. **61**, 317–373, 1957.)

Bei den handelsüblichen nichtionigen Detergentien ist eine genaue kritische Konzentration der Mizellbildung nicht zu definieren, weil die durch Polykonzentration erhaltenen Präparate Moleküle verschiedener Kettenlänge enthalten. Aber auch bei zwei durch Molekulardestillation gewonnenen engen Fraktionen von Triton X-100 (Kondensationsprodukt von hochverzweigtem Octylphenol und Äthylenoxyd) zeigten die Ergebnisse der Lichtstreuungsuntersuchungen, daß die Assoziation nicht bei einer genau bestimmbaren Konzentration einsetzt. Diese Tatsache erschwert auch die Ermittlung der Mizellgewichte. Für die Fraktion mit etwa 12 Äthylenoxydresten wird 53000, für die mit ungefähr 8 Resten 208000 als Mizellgewicht angegeben. Der große Unterschied beweist, daß nicht das Verhältnis der gesamten Kette zum polaren Molekülbezirk für die Größe der Mizelle verant-

rtlich ist, sondern unterschiedliche Packungsart
l Mizellgestalt anzunehmen sind.
J. Rasper (Frankfurt a. M.)

e) Gele

M'Ewen, M. B. und M. I. Pratt (Teil 1); Ewen und D. L. Mould (Teil 2) (Wheatstone o., King's Coll., Univ. of London). **Die Gelie-ng von Montmorillonit.** (Trans. Far. Soc. **53**, 5–564, 1957.)

Teil 1: Die Bildung eines strukturbestimmenden tzwerkes in Gelen von Wyoming Bentonit.
Lichtstreuungsmessungen zeigten, daß die ınd-Struktur-Einheit in Solen von Wyoming ıtonit ein einschichtiges, lineares Aggregat dar-llt, in welchem flache, rechteckige Teilchen an ı Ecken miteinander verbunden sind. In Gegen-rt von NaOH treten örtlich Querverbindungen ı Ecke zu Ecke auf. Die Bildung von groß-ehigen Strukturen, gewellten Bändern oder zellen wurde nicht beobachtet. Ein dreidimen-nales Gerüst, das aus den rechteckigen flachen uktureinheiten durch Querverbindungen zu-nde kommt, genügt allen bekannten experimen-len Daten.

Teil 2: Die Natur der zwischen den Teilchen wir-den Kräfte in Solen von Wyoming Bentonit.
Die Kombination verschiedener Meßmethoden gte, daß die Teilchen nach ihren Ecken ausgerich-sind, so daß sie Lagen minimaler Energie ein-ımen. In Wasser als Dispersionsmittel bilden ı Sole vom P-Typ: Lockere Berührung an den ken; primäre Energieminima. In Gegenwart von kali bilden sich S-Sole: Die Teilchen sind durch tentialschwellen voneinander getrennt; sekun-re Energieminima. P- und S-Sole unterscheiden ı in ihren physikalischen Eigenschaften. Starr-t und Viskosität der S-Gele stimmen mit den oretischen Werten überein. Es werden Folge-ıgen hinsichtlich Form und Größe der Potential-lden gezogen. Ein elektromagnetisches „Elasto-ter" für Viskoelastizitätsmessungen wird be-rieben. Rolf Duden (Frankfurt a. M.)

5. Makromolekulare Substanzen

Natürliche Makromoleküle (Proteine, Kohlehydrate, Nukleinsäuren, Kautschuk)

Baum, H. und G. A. Gilbert (Dep. of Chem., e Univ., Birmingham 15, England). **Die Fraktio-rung von Kartoffelstärke durch Zentrifugation Alkali.** (J. Coll. Sci. **11**, 428–434, 1956.)
Durch Zentrifugation von Suspensionen un-chädigter Stärkekörnchen in verdünntem Alkali ın die Kartoffelstärke in ihre verzweigten und verzweigten Komponenten zerlegt werden. Amy-ektin, die verzweigte Komponente, scheint in sem Medium völlig unlöslich zu sein, während Amylose, die unverzweigte Komponente, darin ich ist. Es gibt keinen Anhaltspunkt dafür, daß den Stärkekörnchen kovalente Bindungen zwi-en Amylose und Amylopektin bestehen. Der lensatz der stark gequollenen Amylopektin-tikel ist frei von Amylose. Wenn das Sediment-ımen zur Berechnung der Grenzviskosität rinsic viscosity) des Amylopektins nach der steinschen Theorie für kugelförmige Partikel angezogen wird, so ergibt sich ein Wert von 2,9 glichen mit einem gemessenen Wert von 2,2. Für die Amylose wird eine Grenzviskosität von 5,5 gefunden. Der Gewichtsmittelwert der Grenzviskosität der getrennten Komponenten stimmte mit dem Wert für die ursprüngliche Stärke überein.
G. Reske (Frankfurt a. M.)

Mitchell, J. S. (Radiotherapeutics, Univ. of Cambridge, England). **Die „Makromolekulare Schädigung" der Desoxyribonukleinsäure in der Radiobiologie und Radiotherapie.** (J. Coll. Sci. **11**, 317 bis 323, 1956.)
Durch experimentelles Material wird wahrscheinlich gemacht, daß eine makromolekulare Beschädigung (macromolecular lesion) der DNA oder von DNA-Protein einen wichtigen Teil der zerstörenden Wirkung therapeutischer Dosen ionisierender Strahlung ausmacht. Die Anwendung der Ultraviolett-Mikrophotographie ergab, daß in relativ kurzer Zeit nach der Bestrahlung, selbst nach wenigen Minuten, eine Störung des Zellstoffwechsels der Nucleinsäure auftrat. Am Beispiel eines kleinen, durch Radiotherapie heilbaren menschlichen Tumors zeigt eine hohe Abschätzung der Ionenwirksamkeit, daß pro Ionenpaar die Bildung eines polymeren DNA-Moleküls mit dem Molgewicht von etwa 7×10^6 verhindert wird. Es werden 31 Literaturstellen zitiert.
G. Reske (Frankfurt a. M.)

Wilcox, P. E., J. Kraut, R. D. Wade und H. Neurath (Department of Biochimestry, Univ. of Washington, Seattle, USA). **Das Molekulargewicht von α-Chymotrypsinogen.** (Biochim. Biophys. Acta **24**, 72–78, 1957.)
Mit Hilfe verschiedener chemischer und physikalischer Methoden wurde versucht, das Molekulargewicht von α-Chymotrypsinogen mit einer größtmöglichen Genauigkeit zu bestimmen.
1. Aminosäurenanalyse: Aus dem mit 5n-HCl hydrolysierten Protein wurden die Aminosäuren über Ionenaustauscher getrennt und mit Ninhydrin analysiert.
2. Lichtstreuung: mit einer modifizierten Brice-Apparatur wurde die Streuung für verschiedene Streuwinkel und Wellenlängen gemessen und die erforderlichen Brechungsindizes mit einem Differentialrefraktometer bestimmt.
3. Sedimentationsgeschwindigkeit und Diffusion: Die zur Berechnung des Molekulargewichtes erforderlichen Diffusionskoeffizienten wurden durch Extrapolation aus den in einer Elektrophoreseapparatur gemessenen scheinbaren Diffusionskoeffizienten ermittelt. Die Sedimentationsgeschwindigkeiten sind einer früheren Arbeit entnommen. Die errechneten Molekulargewichte betragen für diese Meßmethoden 25000, 26000 und 24000. Demnach kann als wahrscheinlichster Wert für das Molekulargewicht von α-Chymotrypsonogen 25000 angenommen werden, zumal kürzlich veröffentlichte röntgenographische Untersuchungen an salzfreien Kristallen den gleichen Wert ergeben haben.
J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Caputo, A. und K. Dose (Max-Planck-Inst. f. Biophysik, Frankfurt a. M.). **Über die direkte Wirkung von Röntgenstrahlen auf Proteine, Peptide und Aminosäuren. I. Untersuchungen an Proteinen. Bestrahlung von Lysozym.** (Z. Naturforschg. **12b**, 172–180, 1957.)
Mit Hilfe physikalisch-chemischer (Elektrophorese, Ultrazentrifuge), chemischer, biochemischer

und biologischer Arbeitsmethoden wurde die Primärwirkung von Röntgenstrahlung (Dosis: $2 — 30 \times 10^6$ r) auf kristallisiertes Lysozym untersucht. Als Folge der Bestrahlung wurde eine Reihe zwar nahverwandter, jedoch weniger basischer Proteine verschiedenen Molekulargewichtes festgestellt, deren Aminosäurenbausteine teilweise in andere Verbindungen umgewandelt waren. Bei der Untersuchung der amino- und carboxylendständigen Aminosäure des bestrahlten Proteins waren Unterschiede gegenüber Lysozym nur bei den carboxylterminalen Gruppen zu bemerken. Auch nach Bestrahlung mit einer Dosis von 5×10^6 r blieb die biologische Aktivität des Proteins unverändert. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Klamerth, O. (Inst. f. Virusforsch., Heidelberg). **Über das optische Verhalten von Desoxyribonukleinsäure-Histon-Kombinaten.** (Z. Naturforschg. **12b**, 186–189, 1957.)

Der Extinktionsverlauf von variierenden Gemischen aus Desoxyribonukleinsäure (DNS) und Histon bei 260 mμ zeigt keinen linearen Anstieg entsprechend der Menge des zugefügten Histons, sondern ist durch zwei charakteristische Wendepunkte gekennzeichnet. Die Zusammensetzung der DNS-Histon-Mischung im ersten dieser Wendepunkte entspricht dem N/P-Quotienten (3,7–3,9), wie er bei natürlichen DNS-Histonen vorkommt, was ein N-Atom auf 1,5 P-Atome bedeutet. Der zweite Punkt (N/P = 8,5–9,5) gibt den Grenzwert der Histonbildungsfähigkeit für den Komplex an. Solche Rekombinationen von DNS und Histon werden teilweise nur durch Desoxyribonuklease enzymatisch abgebaut. Die Abbaugeschwindigkeit ist umgekehrt proportional zur Histonkonzentration. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Aschaffenburg, R. und J. Drewry (Chem. Dept., Natl. Inst. for Res. in Dairying, University of Reading, England). **Verbesserte Methode zur Gewinnung von kristallinem β-Lactoglobulin und α-Lactalbumin aus Kuhmilch.** (Biochem. J. **65**, 273 bis 277, 1957.)

Für die Kristallisation der Proteine β-Lactoglobulin und α-Lactalbumin aus Kuhmilch wird eine verbesserte Methode beschrieben. Ihr Hauptvorteil liegt in der anfänglichen Trennung der beiden Proteinarten durch ein einfaches Acidifizierungsverfahren, das die voneinander unabhängige Aufarbeitung der beiden Fraktionen gestattet. Die Methode läßt sich auch gleichzeitig auf Milch allgemein anwenden, gleichgültig, ob diese bei den einzelnen Kuhrassen β_1- oder β_2-Lactoglobulin allein oder in Kombination enthält. Die Ausbeuten an β_2-Lactoglobulin lassen sich verbessern, wenn man dieses in der orthorhombischen statt in der monoklinen Form kristallisiert.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Howard, A. N. und F. Wild (Dept. of Med., Univ. of Cambridge, England). **Die Reaktionen von Diazoniumverbindungen mit Aminosäuren und Proteinen.** (Biochem. J. **65**, 651–659, 1957.)

Während die Reaktionsfähigkeit der phenolischen Gruppe des Tyrosins und der Imidazolgruppe des Histidins mit Diazo-Reagenzien längst bekannt ist, wurde nunmehr die Reaktion dieser Verbindungen mit anderen Gruppen in Proteinen und Aminosäuren untersucht. Dabei wurde festgestellt, daß von den in Proteinen vorkommenden Aminosäuren nur die ε-Aminosäuregruppe des Lysins und die α-Aminogruppe des Glycocolls bis-Diazoaminobindungen eingehen können. Es wird im übrigen durch die Versuchsergebnisse gefolgert, daß eine Reaktion zwischen einem Diazoniumradikal und jeder Sulfhydryl- und Indolylgruppe eintritt; ferner: zwischen zwei Diazoniumradikalen und jeder Phenol-, Imidozol- und ε-Aminogruppe sowie der α-Aminogruppe von N-terminalen Glykokollresten; endlich auch zwischen drei Diazonium-Radikalen und jeder Guanidingruppe. Weiter ist anzunehmen, daß ebenfalls die α-Aminogruppen von N-terminalen Resten auch anderer Aminosäuren als Glykokoll desaminiert werden.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Mackay, M. E. und N. H. Martin (M. R. C. External Sci. Staff, The Lister Inst. of Preventive Med., London SW 1). **Die Stabilisierung von gereinigtem menschlichen Albumin gegenüber Hitze.** (Biochem. J. **65**, 284–288, 1957.)

Bei der Erhitzung von gereinigtem Albumin vom Menschen in 0,15 m-NaCl-Lösung bei $p_H = 6{,}8$ entsteht eine zweite Komponente. Bei Temperaturen von 45° und 50° muß man ziemlich lange erhitzen, um die Umwandlung des Albumins zu erreichen; aber bei 56° bis 60° vollzieht sich diese in längstens einer Stunde. In verdünnter Lösung nimmt die Viskosität zwar langsam, aber fortlaufend zu, wenn die Erhitzung bei 58° lange fortgesetzt wird. Lösungen von 5–6,25% konnte man erhitzen, ohne daß sich die Viskosität wesentlich änderte, aber oberhalb dieser Temperatur tritt Gelbildung ein. Die Wirkung einer Reihe Aminosäuren und Acetylaminosäuren auf die Albuminstabilität wurde untersucht, aber mit Ausnahme von Acetyltryptophan und in geringem Maße auch Acetylphenylalanin waren alle unwirksam. Der Stabilisierungseffekt verschiedener Konzentrationen von Acetyltryptophan wurde bestimmt. Lösungen, die 20 mg dieser Substanz pro Gramm Protein einhalten, lassen sich 10 Stunden lang erhitzen, ohne daß das Protein angegriffen wird.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Bourrillon, R. (Laboratoire de Biochimie, Faculté de Médecine, 45, rue des Saints Pères, Paris [6e], Frankreich). **Isolierung und Eigenschaften des Komplexes Bilirubin-Serumalbumin des Serums.** (Bull. Soc. Chim. Biol. **39**, 385–393, 1957.)

Durch Zonenelektrophorese auf Stärke konnte der Komplex Bilirubin-Serumalbumin in reinem Zustand aus normalem und ikterischem Serum isoliert werden. Es wurde nachgewiesen, daß das Bilirubin nur an das Serumalbumin gebunden ist, denn kein einziger Bilirubin-Globulin-Komplex war festzustellen. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Synge, R. L. M. (The Rowett Res. Inst., Bucksburn, Aberdeenshire, England). **Versuche über die Wanderung von Peptiden und Proteinen innerhalb von Poren in einem elektrischen Feld: Einflüsse von Diffusion und Porendimensionen.** (Biochem. J. **65**, 266–273, 1957.)

Um die ionenartige Wanderung von Peptiden und Proteinen innerhalb von porösen Membranen zu erreichen, ist es notwendig, die durch die Membranstruktur bedingte Adsorption der Substanz auszuschalten. Bei der Verwendung eines Gemisches aus Phenol, Essigsäure und Wasser als Lösungsmittel ließen sich innerhalb von Membranen aus denitriertem Kollodium befriedigende Bedingungen schaffen. In freier Lösung zeigten über-

chender Weise eine Reihe von Polypeptiden und facheren Proteinen im gleichen Lösungsmittel nliche Kationenbeweglichkeiten. In feinporigen mbranen war die Ionenwanderung jedoch selek- stark verzögert; je höher das Molekulargewicht Peptide oder Proteine war, desto stärker aus- prägt war dieser Einfluß. Ein Deutungsmechanis- s wird hierfür diskutiert. Es wurde ferner fest- tellt, daß Cytochrom C mit Insulin und Tyroci- Komplexe bildet.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Yasunobu, K. T. und W. B. Dandliker ept. of Biochem., Univ. of Washington, Seattle, ash., USA). **Wirkung von Tyrosinase auf α-ctalbumin, β-Lactoglobulin und Ribonuklease.** Biol. Chem. **224**, 1065–1072, 1957.)

Die Wirkung von Tyrosinase auf einige durch henaustausch gereinigte Proteine wurde unter- cht. Setzt man voraus, daß bei der Oxydation es Tyrosinrestes ein Sauerstoffmolekül ver- aucht wird, dann kann man annehmen, daß ntliche Tyrosinreste im α-Lactalbumin oxydiert rden, aber nur ein solcher Rest unter sechs in bonuklease und keiner im β-Lactoglobulin. Trotz wendung verschiedener Nachweismethoden ließ h keine Proteolyse feststellen. Einige Eigen- aften des oxydierten α-Lactalbumins wurden t denen des nativen Proteins verglichen. Beide rmen lassen sich elektrophoretisch oder in der trazentrifuge nicht voneinander unterscheiden. Die Ursache für das verschiedenartige Verhalten r Tyrosinreste gegenüber Tyrosinase in den ein- nen Proteinen konnte nicht eindeutig geklärt rden. Sterische Faktoren und die evtl. Inhibie- ng des Fermentes oder die Bildung von Wasser- ffbrücken durch die SH-Gruppe von Cystein nn dabei eine wesentliche Rolle spielen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Bystricky, V. (Virolog. Inst. d. Tschechoslow. ad. d. Wissensch., Bratislava, Mlynska dolina, chechoslowakei). **Zur Feinstruktur der Stäbchen Tabakmosaikvirus.** (Z. Naturforschg. **12b**, 118 119, 1957.)

Im Elektronenmikroskop wurden an durch ellung mehrfach vergrößerten Stäbchen des IV nach entsprechender Vorbehandlung Ober- chenstrukturen – regelmäßige Querstreifen – be- achtet. Man vermutet, daß es sich hierbei um von Franklin und Klug auf der Virusober- che durch TMV-Röntgendiagramme festgestellte nraubenrinne handelt. Weiter waren auf den fnahmen Innenstrukturen zu erkennen, die als hrfach vergrößerte innere hohle Partien der bchen gedeutet werden.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Enselme, J. und J. Tigaud (Laboratoire de imie biologique, Faculté de Médecine et Phar- cie, 8, avenue Rockefeller, Lyon/Rhone, Frank- ch). **Schonende Denaturierung der Proteine. Untersuchung eines mit Formaldehyd behandel- und erhitzten Ovalbumins.** (Bull. Soc. Chem. l. **39**, 279–289, 1957.)

Bei Formolbehandlung und anschließender Er- zung von krist. Ovalbumin ändern sich der iso- ktrische Punkt und die elektrophoretische Be- glichkeit des Proteins nur sehr wenig; während Molekulargewicht dabei um etwa ein Drittel ringert wird, nimmt die spezifische Viskosität

Die thermische Instabilität des Produktes ist erst nach einer gewissen Zeit mäßiger Erhitzung zu beobachten. Die Biuretreaktion wird schwächer, was eine Beteiligung der Peptidbindungen am ganzen Vorgang erkennen läßt; wahrscheinlich erfolgt die Bildung von Biuretbrücken.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Rupp, J. C. und W. F. H. M. Mommaerts (Dept. of Biochem. of Duke Univ. School of Med., Durham, N. C. und Western Reserve Univ. School of Med., Cleveland, Ohio, USA). **Lichtstreuung in Myosin-Lösungen. II. Molekulargewichtsbestimmung.** (J. Biol. Chem. **224**, 277–293, 1957.)

Über Bestimmungen des Brechungsinkrementes und Lichtstreuungsmessungen an Myosinlösungen wird berichtet. Die Trübung ist am geringsten in der Nähe der Neutralität und in 0,5-molaren KCl-Lösungen, was eine molekulare Dispersion des Proteins in solchen Medien vermuten läßt. Selbst bei schwacher Erwärmung von unterhalb der Raumtemperatur bis einige Grad darüber wurde eine Trübungszunahme festgestellt, die einen Denaturierungsprozeß andeutet.

Aus den Lichtstreuungsmessungen ergibt sich ein Molekulargewicht von etwa 650000 (möglicherweise weniger!) und eine Partikellänge von etwa 1600 Å. Die richtige Größenordnung dieser Werte ließ sich durch Transmissionsmessungen kontrollieren.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Levinthal, C. und Ch. A. Thomas, jr. (Phys. Dept., Univ. of Michigan, Ann. Arbor, Mich., USA). **Molekül-Autoradiographie: Die Zählung von β-Strahlen aus einzelnen Viruspartikeln und DNS-Molekülen in nuklearen Emulsionen.** (Biochim. Biophys. Acta **23**, 453–465, 1957.)

Eine Methode zur Messung der Radioaktivität einzelner DNS-Moleküle und von Viren durch deren Einbettung in eine elektronenempfindliche photographische Emulsion wird beschrieben. Dieses Verfahren ist wahrscheinlich 100%ig sicher für den Fall des Nachweises energiereicher β-Strahlen und vieltausendfach empfindlicher als die gebräuchlichen Geigerzähler, da deren Störungsfaktoren ausgeschaltet sind. Durch seine Anwendung gelang es, die Verteilung von ^{32}P-Atomen in unverletzter Bakteriophage und in deren Bruchstücken, die durch sog. „osmotischen Schock" erzeugt waren, aufzuklären. Die Ergebnisse zeigen, daß die Phagen T_2 und T_4 ein einziges phosphorhaltiges Molekül enthalten, das gegen Protease resistent, gegen Desoxyribonuklease dagegen empfindlich ist und das als „Chromosom" des Virus aufgefaßt werden kann.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Haggis, G. H. (Middlesex Hospital, Med. School, London, England). **Proton-Deuteronen-Austausch in von schwerem Wasser umgebenen Protein- und Nukleoprotein-Molekülen.** (Biochim. Biophys. Acta **23**, 494–503, 1957.)

Der Umfang des Protonen-Deuteronenaustausches zwischen Proteinen, bzw. Nukleoproteinen, und sie umgebendes D_2O wurde an Hand der Ultrarot-Absorptionsspektren feuchter Kristalle und Fibrillen, sowie getrockneter Filme aus D_2O-Lösung untersucht. Weder C–H-Gruppen noch ein beträchtlicher Anteil der N–H-Gruppe des Proteingerüstes tauschen aus. Für Ribonukleasen- und Hämoglobinkristalle, für Lösungen von Ovalbumin, β-Lactoglobulin und γ-Globulin, sowie für Fibrillen aus Tabakmosaikvirus ließ sich feststellen, daß

etwa 1/3 der Protonen des Gerüstes selbst nach einigen Tagen (auf 20° oder 37 °C gehalten) keinerlei Austausch zeigen. Für Hämoglobin und andere Kristalle, in denen eine Ausrichtung der Peptidketten im Gesamtmolekül anzunehmen ist, wurde lediglich ein schwacher Dichroismus der nicht-austauschenden N–H-Bande festgestellt. Die Ergebnisse werden als Beweis für die Nichtexistenz von Pauling-α-Helices in globulären Proteinen betrachtet. Demgegenüber wird eine Faltung des Typus $2{,}14 \cdot 1/3$ vermutet.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Wacker, A. und D. Hartmann (Techn. Univ., Berlin-Charlottenburg) und H. Struck (Abt. für Gewebezüchtung des Max-Planck-Inst. f. vergl. Erbbiol. und Erbpath., Berlin-Dahlem). **Präparative Trennung von Ribo- und Desoxyribonukleinsäure durch Papierelektrophorese.** (Z. Naturforschg. **12b**, 181–183, 1957.)

Eine modifizierte Methode zur Darstellung von Ribonukleinsäure und Desoxyribonukleinsäure aus Bakterien und Hühnerembryonen wird mitgeteilt. Die so isolierten Nukleinsäuren wurden im präparativen Maßstab in einer kontinuierlich arbeitenden papierelektrophoretischen Apparatur getrennt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Earland, C. und J. G. P. Stell (Dept. of Text. Ind., The Techn. Coll., Bradford, England). **Die Reaktion von Seidenfibroin mit Oxydationsmitteln.** (Biochim. Biophys. Acta **23**, 97–102, 1957.)

Durch Einwirkung von einfachen Oxydationsmitteln, wie Hypochlorit, Permanganat in saurer oder alkalischer Lösung, Chlordioxyd oder Jod, wird Seidenfibroin in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich. In saurer Lösung findet mit Chlor zwar eine Reaktion statt, aber diese führt nicht zur Ausfällung, während Peressig- und Perschwefelsäure kaum reagieren. In letzterem Falle nimmt jedoch die Viskosität stark zu. Die Viskositätsmessungen zeigen, daß im allgemeinen der lösliche Anteil abgebaut ist und nach Eintritt der maximalen Unlöslichkeit die weitere Einwirkung des Oxydationsmittels zu einer Abnahme des unlöslichen Anteiles und zu fortschreitendem Abbau des löslichen Fibroins führt.

Es wird gezeigt, daß die Löslichkeit des Fibroins in hohem Maße vom Zustande der Tyrosinreste abhängt und das Protein dann unlöslich bleibt, wenn diese Reste Oxydations- oder Substitutionsreaktionen unterzogen werden.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Phelps, R. A. und J. R. Cann (Dept. of Biophys., Florence R. Sabin Labs., Univ. of Colorado Med. Center, Denver, Colo., USA). **Über die Modifikation von γ-Globulin durch Säure.** (Biochim. Biophys. Acta **23**, 149–154, 1957.)

Wird γ-Pseudoglobulin vom Rind einem sauren Medium unterhalb einem $p_H = 4{,}2$ ausgesetzt, so erfährt es strukturelle Änderungen. Aus einer parallellaufenden Messung des hydrodynamischen und des osmotischen Druckes läßt sich schließen, daß unter bestimmten Bedingungen (z. B. Ionenstärke = 0,1, p_H-Intervall zwischen 7,0 und 3,1) das Protein Konfigurationsänderungen durchläuft, die zwar seine Sedimentationskonstante, nicht aber sein Molekulargewicht beeinflussen. Letztere können im allgemeinen bei Proteinen reversibel sein, wenn man die Proteinlösung wieder allmählich neutralisiert. Im Falle des γ-Globulins tritt jedoch Aggregation ein, was sich durch die Annahme erklären läßt, daß intermolekulare Bindungen – hauptsächlich Wasserstoffbrücken – zwischen Molekülen mit wenigen Ladungen bei p_H-Erhöhung mit intramolekularen Bindungen konkurrieren.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Zubay, G. und P. Doty (Dept. of Chem., Harvard Univ., Cambridge, Mass., USA). **Komplexbildung zwischen Rinderserumalbumin und Natriumdesoxyribonukleat, induziert durch Hitze.** (Biochim. Biophys. Acta **23**, 213–214, 1957.)

Zur Klärung des Schutzmechanismus von Serumalbumin vor Hitzekoagulation bei Gegenwart von Desoxyribonukleinsäure wurde der Gewichtsmittelwert des Molekulargewichtes des jeweiligen Komplexes zwischen Protein und Nukleinsäure durch Lichtstreuung bestimmt. Aus den Ergebnissen schließen die Autoren, daß unter $p_H = 5$ das Albumin durch die Bindung an die DNS an Selbstaggregation gehindert und somit vor Koagulation geschützt wird. Über $p_H = 5$ ist diese Schutzwirkung überflüssig, da das Serumalbumin dann sowieso nicht mehr koaguliert. Von einem DNS-Molekül können 1800 Albuminmoleküle aufgenommen werden.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

O'Konski, C. T. und J. B. Applequist (Dept. of Chem. and Chem. Eng., Univ. of California, Berkeley 4, Calif., USA). **Polymerisation des Tabakmosaikvirus, wie sie sich aus der Untersuchung der elektrischen Doppelbrechung ergibt.** (Nature **178**, 1464–1465, 1956.)

An einem streng monomeren TMV-Präparat in wäßriger Lösung wurden Untersuchungen der elektrischen Doppelbrechung durchgeführt, um die Frage zu klären, ob bei Zusatz von Methylenblau eine „Ende-an-Ende"-Aggregation der Viruspartikeln eintritt. Letztere wurde nachgewiesen, wobei sich zeigte, daß der Polymerisationsgrad mit steigender Farbstoffkonzentration zunimmt und die Polymerisation bis zu einem gewissen Grade reversibel ist. Aus den experimentellen Ergebnissen wird weiter gefolgert, daß die Aggregation durch mehrfach geladene Kationen oder möglicherweise durch teilweise hydrolysierte Peptidketten, die zwei oder mehr positive Ladungen tragen, verursacht wird und sich durch Komplexbildner ausschalten läßt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Happey, F. (Techn. Coll., Bradford 7, England). **Die α-Helix in natürlichen und synthetischen Polypeptiden.** (Nature **179**, 194–196, 1957.)

Auf Grund des vorliegenden Beobachtungsmaterials einer Reihe von Autoren und der aufgeführten strukturtheoretischen Überlegungen scheint die Helix für die stark kristallinen synthetischen Polypeptide von ähnlicher Bedeutung zu sein wie für die Proteine. Die kleinen Unterschiede in den Reflexen auf den Röntgendiagrammen lassen sich durchaus durch Symmetriebetrachtungen an der Pauling-Corey-Spirale erklären. Es ist notwendig, daraus die erforderlichen Folgerungen für die Reflexintensitäten auf den diffusen Protein-Diagrammen zu ziehen, besonders im Hinblick auf die Strukturen des „verknäuelten Knäuels" von Crick, die sich wahrscheinlich nur mit Schwierigkeit auf regenerierte α-Proteinstrukturen übertragen lassen. In ihrer gegenwärtigen Form gibt diese Theorie jedoch einen Hinweis für die Möglichkeit, das Pauling-Corey-Helix-Modell in

eicher Weise auf natürliche und synthetische olypeptide anzuwenden.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Holley, R. W. (Div. of Biol., California Inst. of chnol., Pasadena, Calif., USA). **Eine von Alanin hängige, durch Ribonuklease inhibierte Umwandng von AMP in ATP und ihr möglicher Zusammenng mit der Proteinsynthese.** (J. Amer. Chem. Soc. , 658–662, 1957.)
In Gegenwart von L-Alanin läßt sich die Umndlung von radioaktivem AMP (= Adenosin-Monophosphat) in ATP (= Adenosin-5′-Triosphat) mit einem Enzympräparat aus der lösshen Fraktion von Rattenleberhomogenat erchen. Mit anderen Aminosäuren, sowie Calciumetat und Natriumpyruvat blieb der Effekt aus, ährend er durch Ribonuklease inhibiert werden nn. Der Reaktionsmechanismus wird diskutiert.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Rhinesmith, H. S., W. A. Schroeder und Pauling (Gates and Crellin Labs. of Chem., lifornia Inst. of Technol. Pasadena 4, Calif. SA). **Die N-terminalen Aminosäurenreste im imoglobin des erwachsenen Menschen: Eine antitative Untersuchung bestimmter Aspekte von ngers DNP-Methode.** (J. Amer. Chem. Soc. **79**, 9–615, 1957.)
Bei der experimentellen Nachprüfung früherer röffentlichungen wurden nach der Sangerschen NP-Methode die N-terminalen Valylreste im norlen Hämoglobin des erwachsenen Menschen bemmt. Unter Voraussetzung eines Molekulargewichtes von 66700 ergaben sich 3,6 Reste pro olekül. Die Differenz von 13% gegenüber den gaben anderer Autoren liegt daran, daß im zigen Falle eine Reihe von Korrekturfaktoren rücksichtigung fanden, weil sonst der auftretende bstanzverlust die Ergebnisse verfälschen würde. sich auch hier kein ganzzahliger Wert für die zahl der N–terminalen Valylreste ergibt, ist annehmen, daß die untersuchten Hämoglobinäparate aus mehr als einer Molekülart bestanden. wird allerdings darauf hingewiesen, daß auch er das exakte Molekulargewicht des Hämoglobins jetzt noch nicht restlos Klarheit herrscht.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Baldwin, R. L. (Dept. of Biochem. and of iry and Food Industries, Univ. of Wisc., Madison, isc., USA). **Ausdehnung und Grenzschichten bei ntersuchungen der Sedimentationsgeschwindigit. 5. Bestimmung des Diffusionskoeffizienten von nderserumalbumin durch die Gleichung von jita.** (Biochem. J. **65**, 503–512, 1957.)
Die Anwendung von Fujitas Theorie (J. chem. ys. **24**, 1084, 1956) über die konzentrationshängige Sedimentation einer einzelnen Substanz rd diskutiert und durch Experimente an Rinderumalbumin illustriert. Dazu war die Messung s Diffusionskoeffizienten für das Serumalbumin der Geschwindigkeitsultrazentrifuge notwendig. ch der Theorie ist eine beträchtliche Korrektur r scheinbaren Diffusionskoeffizienten wegen der hängigkeit von S von c notwendig. Die Hauptmponente eines Präparates von Rinderserumumin erwies sich bei der Sedimentation als mlich heterogen. Es wird ein Verfahren zur Behnung der Sedimentationskoeffizienten diskurt, wobei die Konzentrationsabhängigkeit von wie auch der Einfluß der Unsicherheit bei der Auswertung der photographischen Aufnahmen auf den S-Wert Berücksichtigung findet. Aus 6 verschiedenen Versuchen ergibt sich, daß die gemessenen Sedimentationskoeffizienten von Rinderserumalbumin ziemlich gut (Fehlergrenze: 0,14%) folgende Gleichung erfüllen:

$$S_{25,w} = 5{,}01\,(1 - 0{,}054\,c - 0{,}004\,c^2)s\,.$$

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Haurowitz, F., M. Zimmerman, R. L. Hardin, S. G. Lisie, J. Horowitz, A. Lietze und F. Bursa (Dept. of Chem., Indiana Univ., Bloomington, Ia., USA). **Kondensation von Proteinen mit Thiocyanat.** (J. Biol. Chem. **224**, 827 bis 839, 1957.)
Proteine und natürliche Polypeptide wurden unter solchen Bedingungen mit Ammoniumthiocyanat kondensiert, die zur Bildung von 2-Thiohydantoinen führten. In Bacitracin oder Tyrocidin erfolgt kein Einbau eines SCN-Restes. Insulin, Chymotrypsin, Ribonuklease und Lysocym kombinieren mit 1–2 SCN-Resten pro Molekül; Serumalbumin, Ovalbumin, Serum-γ-Globulin, Edestin, β-Lactoglobulin, Pepsin und andere typische Proteine bauen 2 bis 24 Äquivalente an SCN-Resten pro 10^5 g Protein ein. Anscheinend werden die an Protein gebundenen SCN-Reste von Thiohydantoinringen aufgenommen, die nicht allein durch die C-terminalen Aminosäuren, sondern auch durch die freien α-Carboxylgruppen von γ-Glutamyl oder, was weniger wahrscheinlich ist, durch die β-Asparaginsäurereste der Proteinmoleküle gebildet werden.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Petermann, M. L. und M. G. Hamilton (Sloan-Kettering Inst. for Cancer Res., and the Sloan-Kettering Division, Cornell Univ., Med. Coll., New York, N. Y., USA). **Reinigung und Eigenschaften von Zytoplasma-Ribonukleoprotein aus Rattenleber.** (J. Biol. Chem. **224**, 725–735, 1957.)
Durch Aufeinanderfolge von Perioden mit langsamer und sehr schneller Zentrifugierung konnte das Zytoplasma-Nukleoprotein der Rattenleber sehr intensiv gereinigt werden. Das Produkt besitzt einen Ribonukleinsäuregehalt von 40%. Die anteilmäßig stärkste Komponente bei der Trennung in der Ultrazentrifuge ergab eine Sedimentationskonstante von 77,5 S.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Fleischer, J. H. (Marine Biol. Lab., Woods Hole, Mass., USA). **Hitzedenaturierung von Hummern-Hämocyanin.** (Biochim. Biophys. Acta **23**, 28–33, 1957).
Durch Verfolgung der Änderungen im spezifischen Brechungsinkrement, das der Konzentration des in Lösung verbliebenen Proteinanteiles proportional war, wurde der Verlauf der Hitzedenaturierung von Hämocyanin untersucht. Der besondere Vorteil der Methode liegt darin, daß für eine Analyse nur sehr wenig Lösung, 0,1 ccm, benötigt wird. Allerdings ist zu bedenken, daß der jeweilige Denaturierungszustand nach den ausgewählten Zeitintervallen lediglich durch Abschrecken in Eiswasser fixiert wird, was nach den Erfahrungen des Referenten bedenklich erscheint. Aus den Meßergebnissen folgt, daß der Reaktionsverlauf dem der Kinetik 1. Ordnung entspricht. Als scheinbare Aktivierungsenergie wurden 80,960 cal/Mol berechnet. Für die p_H-Abhängigkeit der Denaturierungsgeschwindigkeit im Falle dieses Proteins im p_H-Bereich zwischen 7,40 und 9,16 ergab

sich Proportionalität zum reziproken Wert der Wasserstoffionenkonzentration. Aus den Daten wurden die thermodynamischen Größen Δ F* (20700 cal/Mol), Δ H* (80000 cal/Mol) und Δ S* (175 cal/grad) nach der Theorie der absoluten Reaktionsgeschwindigkeiten berechnet.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Klug, A. und R. E. Franklin (Birkbeck Coll., Univ. of London, England). **Die Reaggregation des A-Proteins von Tabakmosaikvirus.** (Biochim. Biophys. Acta **23**, 199–201, 1957.)

Eine Hypothese wird dargelegt zur Erklärung der relativen Stabilität der von Schramm bei Des- und Reaggregationsversuchen von Tabakmosaikvirus mit dem Elektronenmikroskop beobachteten scheibenförmigen Teilchen mit einer Dichte von 70 Å, die längs der Achse eine Höhlung tragen. Das Endprodukt bei der Desaggregation von TMV, das sog. A-Protein, mit einem M.G. von etwa 100000, besteht demnach aus einer Gruppe von 6 Proteinbaueinheiten (M.G. $\sim$ 17,000), die zu je zweien in drei Lagen übereinandergschichtet sind. Dieses Modell wird eingehend diskutiert, wobei durchaus die Möglichkeit offenbleibt, daß im A-Protein 2, 3 oder 6 verschiedene Baueinheiten anzutreffen sind. Für letztere Vermutung liegt aber bisher kein analytischer Hinweis vor.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Pepe, F. A. und S. J. Singer (Sterling Chem. Lab., Yale Univ., New Haven, Conn., USA). **Physikalisch-chemische Untersuchungen von löslichen Antigen-Antikörper-Komplexen. VIII. Herstellung und Eigenschaften eines einwertigen Antigens.** (J. Amer. Chem. Soc. **78**, 4583–4586, 1956.)

Die Herstellung eines einwertigen Antigens wird beschrieben, das man aus Rinderserummercaptalbumin mit N-(p-Benzolarsonsäure-)Jodacetamid unter geeigneten Reaktionsbedingungen gewinnen kann. Die Wechselwirkung dieses Antigens mit einem gegen die Benzolarsonsäurekonfiguration gerichteten Antikörper wurde untersucht. Auf die Bedeutung der Resultate, insbesondere hinsichtlich der Anwendbarkeit der Lichtstreuungsmethode zur Untersuchung der Kinetik der Immunreaktion, wird hingewiesen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Casassa, E. F. (Dept. of Chem., Univ. of Wisconsin, Madison 6, Wis., USA). **Die Umwandlung von Fibrinogen in Fibrin. XIX. Die Struktur des in alkalischer Lösung gebildeten polymeren Zwischenkörpers von Fibrinogen.** (J. Amer. Chem. Soc. **78**, 3980–3985, 1956.)

Die enzymatische Wirkung von Thrombin in alkalischer Lösung ($p_H = 9{,}5$; $\mu = 0{,}45$) führt zur Umwandlung von Rinderfibrinogen in eine lösliche polymere Substanz, aber Fibringel bildet sich nur bei hinreichend niedriger Proteinkonzentration. Die gebräuchliche Art und Weise der Auswertung von Lichtstreuungsdaten durch Extrapolation der Intensität auf den Streuwinkel 0 führt bei diesen polymeren Lösungen zu völlig unrealen Werten für Molekulargewicht und Gyrationsradius. Jedoch stimmen die Meßergebnisse mit dem Streuverhalten von dünnen, unendlich langen stäbchenförmigen Teilchen überein; es ist möglich, den Quotienten aus Molekülmasse und -länge zu ermitteln, obwohl keine der beiden Größen getrennt bestimmt werden kann. Beim Vergleich dieses Verhältnisses mit dem für das monomere Fibrinogen bekannten Wert folgt, daß der Querschnitt doppelt so groß wie für das monomere Protein sein muß. –

Die hier beschriebene Untersuchung verdeutlicht die Schwierigkeiten, mit denen man normalerweise bei der Interpretierung von Lichtstreuungsmessungen zu rechnen hat, wenn die Winkelabhängigkeit der Streuintensität sehr groß ist. Will man bei der Extrapolation des Grenzwertes der Streuintensität beim Winkel 0 große Unsicherheit vermeiden, so läßt sich die Ausdehnung der Messungen auf möglichst viele Winkel nicht umgehen. Die Messung der Streuintensität bei 90° und die Ermittlung des Dissymmetriekoeffizienten für das Winkelpaar 45°/135° genügen nicht bei Messungen an Substanzen mit sehr hohem M.G., wie Viren, Nukleinsäuren, Pektinen usw.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Sadron, Ch., J. Pouyet und R. Vendrely (Centre de Recherches sur les Macromolécules, 6 rue Boussingault, Strasbourg). **Molekulargewicht von Desoxyribonukleinsäure verschiedenen Ursprungs.** (Nature **179**, 123, 1957.)

Bei einem Vergleich der Literaturwerte wie auch der Ergebnisse eigener Bestimmungen des Molekulargewichts von Desoxyribonukleinsäuren (DNS) verschiedenen Ursprungs seitens der Autoren ergab sich, daß in manchen Fällen identische Extraktionsmethoden, die bei Geweben des gleichen Lebewesens angewandt wurden, zu DNS mit verschiedenen Molekulargewichten führten, während auch Fälle bekannt sind, in denen verschiedene Methoden das gleiche M.G. ergaben. Wesentlich ist jedoch die Beobachtung, daß die Werte nicht willkürlich streuen. Es ist bekannt, daß die DNS-Menge pro Zellkern bei allen Tierklassen praktisch die gleiche ist. Besitzen nun die Moleküle auch das gleiche Gewicht, so würde das bedeuten, daß auch die Molekülzahl pro Zellkern für DNS stets die gleiche bei den einzelnen Tierarten wäre, jedoch sollte sie für höhere organische Wesen auch größer sein. Man kann deshalb schließen, daß in den Lösungen Aggregate vorliegen, die aus einer großen Anzahl der ursprünglichen Moleküle gebildet sind, deren Gewicht aber wesentlich kleiner als $6{,}5 \cdot 10^6$ ist. Diese Aggregate sollten jedoch stets ein definiertes und identisches Gewicht haben, gleichgültig, welche Analysenmethode man anwendet. Dann wäre es möglich, daß Molekulargewichte solch kleiner monomerer Teilchen innerhalb jeder Art einander doch nicht gleich sind.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Waugh, D. F. und P. H. v. Hippel (Dept. of Biophysics, Mass. Inst. of Technol., Cambridge, Mass., USA). **K-Casein und die Stabilisierung von Casein-Mizellen.** (J. Amer. Chem. Soc. **78**, 4576 bis 4582, 1956.)

In der Casein-Mizelle findet man β-Casein und einen Komplex aus α- und K-Casein in der Form ihrer Calziumsalze. Hiervon bildet K-Casein die wichtigste Komponente, da sie allein für die Stabilisierung der Mizelle verantwortlich ist; ihr Anteil beträgt jedoch nur etwa 15%. Die elektrophoretische Beweglichkeit von K-Casein entspricht der der α-Form, aber es enthält nur etwa halb so viel Phosphor wie α-Casein. Das bei sauren Fällungen zu erhaltende „α-Casein", dem bisher viele experimentelle Untersuchungen gewidmet waren, entsteht in Wirklichkeit aus dem α-K-Komplex und enthält beide Proteine. Es wird vermutet, daß K-Casein primär seine stabilisierende Wirkung

rch die Bildung des α-K-Komplexes ausübt, wo- die Anzahl der für Calzium empfindlichen ppen des α-Caseins reduziert wird. β-Casein n ebenfalls für die Mizellenstabilisierung wichtig , da es 1. eine Reihe von Polymerisations- ktionen eingeht, die u. a. auch gegen Tempera- und Ca-Ionen empfindlich sind, und 2. nicht bei genwart von $CaCl_2$ ausfällt, sondern eine kolloi- e Suspension bildet.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Boedtker, H. und P. Doty (Gibbs Lab., Dept. Chem., Harvard Univ., Cambridge 38, Mass., A). **Der native und der denaturierte Zustand von ichem Kollagen.** (J. Amer. Chem. Soc. **78**, 4267 4280, 1956.)

Für das verwendete Präparat von löslichem llagen wurde eine stäbchenförmige Gestalt 13,6 Å, Länge 3000 Å, M.G. = 345000) ermit- . Dieses stark asymmetrische Molekül erfährt etwa 30° in verdünnter Salzlösung bereits De- urierung, wobei sich Gelatine bildet. Dazu ist e Aktivierungsenergie von 81 kcal erforderlich. terhalb 30° besteht Neigung zur Reaggregation l darüber zur Hydrolyse (Aktivierungsenergie kcal), was die experimentelle Charakterisierung denaturierten Zustandes stark erschwert. In n-KCNS-Lösung wird die Denaturierungstempe- ur jedoch bis unterhalb 4° erniedrigt, wodurch Anwendung dieses Lösungsmittels die Reaggre- ion vermieden werden kann. Es konnte gezeigt rden, daß bei der Denaturierung aus jedem llagenmolekül 3 Gelatineteilchen entstehen, die och beträchtliche Unterschiede im Molekular- richt aufweisen. Wegen der gemessenen Teil- nlänge hält man es für ausgeschlossen, daß die Å-Periode in Kollagenfibrillen mit dieser ntisch ist. Die aufgeführten experimentellen ebnisse stehen in guter Übereinstimmung mit Annahme einer Kollagenstruktur mit 3 Strän- , wie sie bereits früher bei der Auswertung tgenographischer Daten angenommen wurde. n schließt daraus, daß das Molekül des löslichen llagens aus drei, der Länge nach aneinander- enden Polypeptidketten bestehe und es als ukturelement der Kollagenfibrillen diene.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Schumaker, V. N., E. G. Richards und K. Schachman (Dept. of Biochem. and the us Lab., Univ. of California, Berkeley, Cal. A). **Untersuchung der Kinetik der enzymatischen ltung von Desoxyribonukleinsäure.** (J. Amer. m. Soc. **78**, 4230–4236, 1956.)

Zur Entscheidung der Frage, ob als wesentliche ukturgrundlage der Desoxyribonukleinsäure NS) das von Watson und Crick vorgeschlagene eistrangmodell richtig ist oder nicht, wurden ungen dieser Nukleinsäure der Einwirkung von ymen ausgesetzt. Aus der Verteilung der Frag- te, die sich bei der Hydrolyse des Präparates en, wurde die zu erwartende Abnahme der Vis- tät errechnet. Es werden neue Daten über die lerung von Viskosität und Sedimentation als ktion der Anzahl der enzymatischen Angriffs- kte am DNS-Molekül aufgeführt. Letztere den durch Messung der Konzentration der bei Spaltung von Phosphatdiesterbindungen frei- ordenen Wasserstoffionen bestimmt. Die vor- gte Theorie läßt sich auf die experimentellen en anwenden, und dadurch scheidet das Ein- ngmodell aus. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Blout, E. R., P. Doty und J. T. Yang (Dept. of Chem., Harvard Univ., Boston, Mass., USA). **Polypeptide. XII. Optische Drehung und Stabilität der Struktur von α-Helices.** (J. Amer. Chem. Soc. **79**, 749–750, 1957.)

Die spezifische Drehung, die der Polypeptidkette die schraubenartige Konfiguration aufprägt, läßt sich nicht einfach dadurch ermitteln, daß man die Drehung des statistischen Knäuels von der der Helix abzieht, da die Einflüsse der Umgebung auf die Peptidbindungen in den beiden Konfigurationen allzu verschieden sind. Jedoch ist ein Näherungsverfahren möglich, bei dem man berücksichtigt, daß die Kopolymeren von D- und L-Resten einen Anstieg in den $(\alpha)D$-Werten zeigen, der eine Folge der Auslöschung der Eigendrehung von einander entsprechenden antipoden Resten ist, wobei dann der positive Beitrag, der von der Helix selbst kommt, meßbar wird. Es wurde nun die spezifische Drehung von Poly-γ-Benzyl-Glutaminat in Chloroform als Funktion der Zugabe von Dichloressigsäure verfolgt, also wenn ein die Helixkonfiguration begünstigendes Lösungsmittel schrittweise durch ein solches ersetzt wird, das den statistischen Knäuel bevorzugt. Je geringer der Anteil an *D*-Resten in der Polypeptidkette war, desto unmittelbarer und später setzte der Übergang ein. Aus dieser Beobachtung folgt, daß die Helixkonfiguration von *L*-Polypeptiden und Proteinen in wäßrigem Medium nicht vorliegen kann, wenn genügend *D*-Reste als Bauelemente auftreten, da ihre Stabilität in Wasser sowieso nur beschränkt ist.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Ferry, J. D. und F. E. Helders (Dept. of Chem., Univ. of Wisconsin, Madison, Wis., USA). **Die Umwandlung von Fibrinogen in Fibrin. XX. Transversale Wellenfortpflanzung und nichtnewtonsches Fließen in Lösungen mit intermediären Fibrinogen-Polymeren.** (Biochim. Biophys. Acta **23**, 569–573, 1956.)

In Lösungen von intermediären Polymeren des Rinderfibrinogens, die sich durch Thrombin bei $p_H = 9{,}4$, Ionenstärke 0,5 in Gegenwart von 0,5 m-Hexamethylenglykol bildeten, wurden die transversale Wellenausbreitung und das nichtnewtonsche Fließen untersucht. Die Ergebnisse vertragen sich mit dem Verhalten starrer Stäbchen oder gestreckter Ellipsoide, wie es von Kirkwood, Saito und Cerf vorausgesagt wurde. Der einzige einstellbare Parameter bei Anwendung dieser Theorien ist die Relaxationszeit, woraus sich Molekülängen von etwa 7000 Å und 2000 Å beim nichtnewtonschen Fließen, bzw. der Wellenfortpflanzung, berechnen lassen. Diese stimmen größenordnungsmäßig gut mit solchen Werten überein, die aus der Strömungsdoppelbrechung berechnet wurden; die Differenz zu ihnen läßt sich wahrscheinlich durch die Verteilung der Molekülängen erklären. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Fitzgerald, J. E., N. S. Schneider und D. F. Waugh (Dept. of Biol., Mass. Inst. of Technol., Cambridge, USA). **Molekülstabilität und Substruktur von Rinderfibrinogen.** (J. Amer. Chem. Soc. **79**, 601–608, 1957.)

Molekulargewicht (Lichtstreuung) und Sedimentationskonstante von Fibrinogen wurden im p_H-Bereich zwischen 7,0 und 12,8 verfolgt und die dabei auftretenden Änderungen in der Konfiguration des Moleküls ermittelt. Bei $p_H = 12{,}2$ tritt langsam Denaturierung ein, so daß nach einer

Stunde bei plötzlicher p_H-Erniedrigung auf 7,7 (40°C) etwa 90% des Proteins unlöslich werden. Unterhalb $p_H = 12{,}2$ verläuft die Denaturierung zu langsam, und bei höheren p_H-Werten treten dagegen irreversible Änderungen ein. Nach der Denaturierung läßt sich dann die größtmögliche Rückgewinnung von Löslichkeit und Klumpfähigkeit bei $p_H = 7{,}7$ erreichen, wenn man den p_H-Übergang nur allmählich innerhalb von 4–6 Stunden durchführt. In diesem Falle bleiben dann 90% des ursprünglichen Proteins löslich, wovon wiederum 70% klumpfähig sind. Die restlichen 30% besitzen gleiches M.G., die gleiche Sedimentationskonstante und ähnliche Größe bzw. Gestalt wie Fibrinogen. Bei einem schnellen p_H-Übergang erfahren die strukturellen Änderungen, die zur Unlöslichkeit führen, eine Stabilisierung, während bei $p_H \sim 10{,}8$ Energieschranken auftreten, die die schrittweise Wiederherstellung nativer Struktur gestatten. Aus den Beobachtungen ergibt sich, daß Fibrinogen unter solchen Bedingungen nicht dissoziiert, unter denen es durch Thrombin verändert werden kann. Der aus kinetischen Daten folgernde Kontakt zwischen Thrombin und Fibrinogen läßt sich dann bestimmen, wenn die zugehörigen chemischen Vorgänge bekannt sind.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Berry, E. R., L. Rosenfeld u. A. Chanutin (Department of Biochemistry, School of Medicine, University of Virginia, Charlottesville, Va., USA). **Einfluß von p_H-Wert, Wolframat und Pikrat auf die Fällung der Plasma-Proteine.** (Arch. Biochem. Biophys. **62**, 318–327, 1956.)

Ein Verfahren zur Unterteilung und Analyse von kleinen Segmenten eines Elektrophoresediagrammes wird angegeben. Ferner werden die Diagramme für menschliches Serum für verschiedene mit HCl eingestellte p_H-Werte (7,6–2,0) beschrieben. Durch die p_H-Abnahme werden die Globulin-Komponenten stark beeinflußt. Die Analysen der nach Behandlung des Serums mit Wolframat und Pikrat aufgetretenen Fraktionen werden wiedergegeben. Durch diese Alkaloidreagenzien werden offensichtlich keine spezifischen Komponenten selektiv getrennt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Jayme, G. und K. Neuschäffer (Darmstadt). **Cadmiumaminkomplexbasen als Lösungsmittel für Zellulose.** (Makromol. Chemie **23**, 71–83, 1957.)

Wäßrige Lösungen von $[Cd(Äthylendiamin)_3](OH)_2$, die über 4 Gew.% Cd und 20–35 Gew.% Äthylendiamin enthalten, lösen bei Zimmertemperatur selbst ungebleichte Zellstoffe größtenteils, insbesondere Sulfatzellstoffe; der besondere Vorzug des Verfahrens gegenüber dem Cuoxamverfahren und Äthylendiamin-Kupfer-Verfahren ist die Farblosigkeit der Lösungen. Zellstoffe mit einem DP unter 900–1000 lösen sich in erheblicher Menge bei Zimmertemperatur, bei solchen mit höherem DP muß gekühlt werden oder eine höhere Cd-Konzentration angewendet werden; von Baumwolle (DP 2400) lösen sich auch dann nur die Anteile mit niedrigem Polymerisationsgrad.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Ray, B. R. und L. G. Augenstine (Department of Chemistry and Chemical Engineering, University of Illinois, Urbana, Ill., USA). **Monomolekulare Schichten von Trypsin an der Grenzfläche Wasser-Luft. I. Filmeigenschaften und enzymatische Aktivität.** (J. Phys. Chem. **60**, 1193 bis 1199, 1956.)

Es wurde untersucht, bis zu welchem Grade Trypsin seine enzymatische Aktivität behält, wenn es als Film auf einer wäßrigen Ammonsulfatlösung gespreitet wird. Bei Oberflächenkonzentrationen unterhalb 6 $\gamma/100\,cm^2$ verliert das Trypsin seine Aktivität vollständig. Bei größeren Oberflächenkonzentrationen bleibt ein Teil der Aktivität erhalten. Aus den Daten, die im einzelnen stark von der Vorbehandlung und dem Alter des Filmes abhängen, ist zu schließen, daß in einem genügend komprimierten Film ein Teil der Moleküle im gestreckten, ein anderer Teil im zusammengefalteten Zustand vorliegen, wobei die gestreckten Moleküle ihre Aktivität verlieren. H. Lange (Düsseldorf)

Sundarajan, T. A. und P. S. Sarma (Univ. Biochem. Lab., Madras - 25, India). **Gewinnung und Aminosäure-Zusammensetzung von enzymatisch dephosphoryliertem Casein.** (Biochem. J. **65**, 261 bis 266, 1957.)

Es wird die Gewinnung einer von proteolytischer Aktivität freien Phosphatase aus Ochsen-Milz beschrieben, die als Dephosphorylierungsmittel für Casein geeignet ist, ebenso die Darstellung und einige Eigenschaften von dephosphoryliertem Casein. Während der Dephosphorylierung bildete sich ein stickstoffhaltiges Produkt, dessen Natur durch Papierchromatographie bestimmt wurde. Die Aminosäure-Zusammensetzung des dephosphorylierten Caseins wurde untersucht. Sie entspricht der des Caseins. Es wird der Schluß gezogen, daß durch die enzymatische Dephosphorylierung keine wesentlichen Veränderungen am Protein herbeigeführt werden. Die Vorzüge der enzymatischen und der alkalischen Dephosphorylierung werden diskutiert.

Rolf Duden (Frankfurt a. M.)

Charlwood, P. A. (The National Inst. for Med. Res., The Ridgeway, Mill Hill, London N.W.7, England). **Partielle spezifische Volumina von Proteinen in Abhängigkeit von Zusammensetzung und Umgebung.** (J. Am. Chem. Soc. **79**, 776–781, 1957.)

Bei der experimentellen Bestimmung und Berechnung der partiellen spezifischen Volumina aus der Aminosäurezusammensetzung treten bei Edestin und Gelatine beträchtliche Unterschiede zwischen berechneten und experimentell bestimmten Werten auf. Für Lösungen dieser beiden Proteine wird deshalb die Dichte nach der Methode von MacInnes (Rev. Sci. Instr. **22**, 642) bestimmt. Die daraus errechneten partiellen spezifischen Volumina stimmen gut mit den „theoretischen" überein. Da die obengenannte Methode zudem die Elektrostriktion vernachlässigt, wurden Dichtebestimmungen unter Einbeziehung von Serumalbumin und Ovalbumin bei verschiedenem p_H-Wert und wechselnder Lösungsmittelzusammensetzung, u. a. auch bei Harnstoffzusatz, durchgeführt. Der Einfluß der Elektrostriktion scheint durch einen kompensierenden (sterischen?) Faktor verdeckt zu sein. Es wird versucht, die Elektrostriktion aus dem sterischen Aufbau zu errechnen, und die Differenz zwischen dem beobachteten partiellen spezifischen Volumen und dem unter Berücksichtigung der gesamten Elektrostriktion berechneten wird als „Ausschluß-Volumen" postuliert, das für das Lösungsmittel unzugänglich ist und dessen Größe durch die in der Lösung herrschenden Bedingungen beeinflußt wird. J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Moore, W. R., J. A. Epstein, A. M. Brown B. M. Tidswell (Departm. of Chem. and ing, Techn. Coll., Bradford, England). **Wechselkungen zwischen Zellulosederivaten und Lögsmittel.** (J. Polymer Sci. **23**, 23–46, 1957.)
Durch Untersuchungen der Viskosität, des osischen Druckes und der anfänglichen Phasenmung an verdünnten Lösungen von Zelluloseat, Zelluloseacetat und Äthylzellulose in den schiedensten Lösungsmitteln wird versucht, ntnis über die Wechselwirkungen zwischen ymerem und Lösungsmittel zu erhalten. In den sten Lösungsmitteln kann molekulare Disper- angenommen werden, für Äthylzellulose in matischen Lösungsmitteln bestehen jedoch Anhen einer Assoziation. Die Änderung des gginsschen Polymeren-Lösungsmittel-Wechirkungsparameters μ für die drei Zellulosen in nologen Reihen von Lösungsmitteln wird unterit und dabei der Schluß gezogen, daß diese derung von μ durch variierende endothermische räge aus dem Mischungsvorgang bedingt ist. μ wird auch die Abhängigkeit des zur Phasenmung nötigen Hexanvolumens und der anderen lichkeitsparameter von der Lösungsmittelke abgeschätzt. Die Viskositäten verdünnter ungen von Zellulosederivaten können durch vatation, Lösungsmitteltypus und Assoziation Polymeren beeinflußt werden.
J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Barrer, R. M., J. A. Barrie und J. Slater e Chem. Departm., Imperial Coll. of Sci. and hnol., London, SW 7). **Sorption und Diffusion thylzellulose. Teil I. Die Abhängigkeit der Sorpsisotherme und der Permeationsgeschwindigen von der Vorbehandlung.** (J. Polymer Sci. **23**, -329, 1957.)
Die Sorptionsisothermen und Permeationshwindigkeiten für Äthylzellulose in Benzol, ton und Methanol wurden bestimmt und dabei gestellt, daß für beide eine starke Abhängigvon der Vorgeschichte besteht. Es gelang jedoch h verschiedene Vorbehandlung, reproduzier- Isothermen und Permeationsgeschwindigen zu erhalten. Die drei Penetranten zeigten rschiedliche Quellwirkung und Vorgeschichtsängigkeit. Die Ergebnisse werden mittels eines merenmoleküls diskutiert, das steife Ketten semipermanenten inter-Ketten-Bindungen und re, leichter angeordnete Bindungen vorsieht.
J. Rasper (Frankfurt a. M.)

b) Synthetische Makromoleküle

hinal, S. N., P. C. Scherer, C. W. Bonant und D. W. Levi (Plastics Res. Sect., tinny Arsenal, Dover, New Jersey, USA und inia Polytechn. Inst., Blacksburg, Virginia,). **Lichtstreuungs- und Viskositätsuntersuchunan verdünnten Lösungen von Polystyrol.** (J. mer Sci. **22**, 527–534, 1956.)
olystyrol wurde fraktioniert und refraktioniert, n der Hauptsache homogene Fraktionen zu erhalten. Die Konstanten K und a in der konvenllen Gleichung $[\eta] = KM^a$ wurden bestimmt. Grenzviskosität in einem idealen Lösungsmittel bricht der Beziehung $[\eta]_\Theta = KM^{\frac{1}{2}}$ innerhalb M.G.-Bereiches von $0{,}04 \cdot 10^6$ bis $1{,}46 \cdot 10^6$. Der samkeitsgrad von Polystyrolketten in Lösung mit denen von Polymethyl- und Polyäthylacrylaten verglichen.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Boyes, A. G. und U. P. Strauss (School of Chem., Rutgers Univ., The State University of New Jersey, New Brunswick, N. J., USA). **Lichtstreuungs- und Viskositätsmessungen an Poly-4-Vinylpyridin.** (J. Polymer. Sci. **22**, 463–476, 1956.)
Sieben fraktionierte und drei unfraktionierte Proben von Poly-4-Vinylpyridin im M.G.-Bereich von $7 \cdot 10^4$ bis $2 \cdot 10^6$ wurden durch Lichtstreuung und Viskositätsmessungen bei 25°C untersucht. Durch zwei unabhängige Methoden wurde festgestellt, daß Florys Konstante K, die durch die Beziehung $[\eta]_\Theta = KM^{0{,}5}$ definiert ist, $8{,}1 \cdot 10^{-4}$ beträgt. Die gute Übereinstimmung dieses Wertes mit dem für Polystyrol erhaltenen bestätigt Florys Hypothese, daß die ungestörten Moleküldimensionen durch sterische Wirkungen kontrolliert werden. Die Beziehung zwischen Moleküldimensionen und zweitem Virial-Koeffizienten steht in recht guter Übereinstimmung mit kürzlich vorgeschlagenen theoretischen Beziehungen. Der negative Temperaturkoeffizient der Löslichkeit von Poly-4-Vinylpyridin in *t*-Butanol-Benzol-Gemischen zeigt starke Solvation durch Wasserstoffbindung zwischen Pyridin und Hydroxylgruppen an.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Offergeld, G. (Laboratoire de chimie analytique et minérale, Universié de Bruxelles, Brüssel, Belgien). **Dielektrische Eigenschaften fester Alkyl-Polymethacrylate.** (Nature **178**, 1460, 1956.)
Die dielektrischen Eigenschaften von festen Methyl-, Aethyl-, n-Butyl- und Isobutylpolymethacrylaten wurden im Temperaturintervall von — 30°C bis + 150°, d. h. unter -und oberhalb der Übergangstemperatur zwischen dem glasigen und gummiartigen Zustand untersucht. Dabei wurden die Dielektrizitätskonstanten und die dielektrischen Verluste im Frequenzbereich von 500 bis 14000 Hz gemessen. Die Ergebnisse werden kurz diskutiert.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Chackburtty, D. M. (Dept. of General Phys. and X-Rays, Indian Assoc. for the Cultivation of Sci., Calcutta, Indien). **Übergangstemperaturen in einigen Polymeren, festgestellt durch thermische Analyse.** (J. Chem. Phys. **26**, 427–428, 1957.)
Polyvinylchlorid und Polyvinylacetat wurden der thermischen Differentialanalyse unterworfen. In Polyvinylchlorid (F = 130°C) wurde bei 55° ein Übergangspunkt mit exothermer Reaktion festgestellt, auf den bei steigender Temperatur bis zum Schmelzpunkt hin eine endotherme Reaktion folgt. Anders liegen die Verhältnisse bei Polyvinylacetat: Hier wurden bei 28°C und 95°C Übergangspunkte ermittelt, zu denen eine endotherme Reaktion gehört. Letztere nimmt von 95°C bis 180°C, dem dritten Übergangspunkt, allmählich wieder ab, um bis zum Schmelzpunkt (190°C) wieder eine geringe Zunahme zu zeigen.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Silberberg, A., J. Eliassaf und A. Katchalsky (Polymer Dept., Weizmann Inst. of Sci., Rehovot, Israel). **Temperaturabhängigkeit von Lichtstreuung und Eigen-(= intrinsic)Viskosität von Wasserstoffbrücken eingehenden Polymeren.** (J. Polymer. Sci. **23**, 259–284, 1957.)
Eine Reihe chemisch verwandter Polymere, nämlich Polymethacrylsäure, Polymethacrylamid, Polyacrylsäure und Polyacrylamid, alles Substanzen mit einer großen Anzahl solcher Gruppen, die zur Bildung von Wasserstoffbrücken längs der

Kette befähigt sind, wurden in verdünnter Lösung untersucht. Hierbei wurde die Temperaturabhängigkeit von Lichtstreuung und Viskosität ermittelt. Die osmotische Konstante B und die Grenzviskosität $[\eta]$ ändern sich erheblich mit der Temperatur; zum Unterschied von den übrigen Präparaten, jedoch bei Polymethacrylsäure in negativer Richtung, was auf Gelbildung zurückgeführt wird. Eine Diskussion von B in Lichtstreuungsdiagrammen und der Temperaturabhängigkeit dieser Konstante wird gegeben, gestützt auf die Schwankungstheorie. Es wird betont, daß B ein Maß für die Wechselwirkung zwischen den kinetischen Einheiten, die in der Lösung vorliegen, darstellt, und daß seine Temperaturabhängigkeit Auskunft über Entropie und Energieänderungen gibt, die bei Konzentrationsänderungen auftreten. Diese Größen werden berechnet und kurz diskutiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Brown, G. L. (Rohm & Haas Comp., Philadelphia, Penns., USA). **Filmbildung bei polymeren Dispersionen.** (J. Polymer. Sci. **22**, 423–434, 1956.)

Bei Wasserverlust tritt in Polymer-Emulsionen Filmbildung auf, wenn die treibende Kraft, die durch Kapillardruck geliefert wird, groß genug ist, um den Widerstand der Polymerteilchen gegen Deformation zu überwinden. Die Bedingungen für Filmbildung können mittels der Oberflächenspannung und Teilchengröße der Dispersion, der für den Trocknungsvorgang verfügbaren Zeit, der Temperatur und der rheologischen Eigenschaften des Polymers ausgedrückt werden.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Veis, A. und J. Cohen (Res. Div., Armour & Co., Chicago 9, Ill., USA). **Eine nicht-willkürliche Desaggregation von intaktem Haut-Kollagen.** (J. Amer. Chem. Soc. **78**, 6238–6244, 1956.)

Bei Untersuchung der Desaggregation von intaktem Haut-Kollagen wurden Querverzweigungen der Polypeptidketten festgestellt, die unterschiedliche Reaktivität aufweisen und deren Verteilung längs der langen Fibrillenachse wahrscheinlich verschieden ist. Bei saurer Extraktion findet man mindestens 2 verschiedene Klassen, und die Art ihrer Spaltung bestimmt die Molekulargewichtsverteilung des solubilisierten Anteiles. Werden die Extraktionen jedoch unter solchen p_H- und Temperaturbedingungen ausgeführt, bei denen die Hydrolyse von Peptidbindungen nicht ins Gewicht fällt, dann erhält man diskrete lösliche Fibrillenfragmente, bei denen sich noch der Strukturzug der Peptidkettenkonfiguration zeigt, wie man ihn in nativen Geweben findet. Die chemische Identität der Peptidketten erscheint jedoch fraglich. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Thomas, R. C. und L. J. Reed (Clayton Foundation for Research, The Biochem. Instit. und The Dept. of Chem., The Univ. of Texas, Austin 12, Texas, USA). **Disulfid-Polymere der DL-α-Lipoinsäure.** (J. Amer. Chem. Soc. **78**, 6148–6149, 1956.)

Eine Reihe von physikalischen und chemischen Argumenten wurde aufgeführt, die für eine lineare Disulfidstruktur der bei Erhitzung von DL-α-Lipoinsäure entstehenden polymeren Produkte sprechen. Durch verdünnte Natronlauge werden diese schnell in DL-α-Lipoinsäure übergeführt. Der Reaktionsmechanismus wird diskutiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Katchalski, E., J. Kurtz, G. Fasman und A. Berger (Dept. of Biophys., The Weizmann Inst. of Sci., Rehovot, Israel). **Poly-L-Oxyprolin.** (Bull. Res. Council Israel, **5A**, 264–265, 1956.)

Die Synthese von Poly-L-Oxyprolin wird beschrieben. Für das hiernach erhaltene Produkt werden ein durchschnittlicher Polymerisationsgrad von $n = 40$ und für die optische Drehung der Wert $[\alpha]_D^{20} = -400°$ angegeben. Die Sedimentationskonstante beträgt etwa 0,65 Svedberg-Einheiten.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Ham, J. S. (Jackson Lab., E. J. du Pont de Nemours and Co., Wilmington, Del., USA). **Viskoelastische Theorie für verzweigte und vernetzte Polymere.** (J. Chem. Phys. **26**, 625–633, 1957.)

Ein Modell für die Bewegung von polymeren Ketten wird abgeleitet, das für den Grenzfall langer flexibler Ketten leicht auf verzweigte Ketten und vernetzte Systeme übertragen werden kann. Im Gegensatz zu anderen Behandlungen des Problemes nimmt hier der die Bewegung einer Kette erfassende Ausdruck die Form einer Differentialgleichung an. Bei dem vorliegenden Modell ergibt sich im wesentlichen die gleiche Verteilung der Relaxationszeiten für lineare Polymere wie bei früher vorgeschlagenen, auch kommt die gleiche Abhängigkeit der Viskosität von der Verzweigung heraus wie bei jenen Theorien, die vom Radius der willkürlich verknäuelten Ketten ausgehen. Darüber hinaus liefert diese Theorie auch die Verteilung der Relaxationszeiten für verzweigte Kettenpolymere. Sie gestattet z. B. die Berechnung der bei der Scherung im stationären Zustande vorliegenden Energie. Die Verteilung der Relaxationszeiten bei verschiedenen Modellen eines verzweigten Polymeren wird ebenfalls berechnet und die Beziehung dieser Verteilungsfunktion zu der für die nichtvernetzte Substanz diskutiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Batzer, H. und A. Möschle (Inst. f. Org. Chem. u. Org.-chem. Technol. der T.H. Stuttgart). **Über die Eigenschaften von Mischpolyamiden in Lösung und im festen Zustand.** (Makromol. Chemie **22**, 195–236, 1957.)

Es wurden Mischkondensate verschiedener Zusammensetzung von Adipinsäure-Hexamethylendiamin und ε-Caprolactam hergestellt und durch Ausfällen mit Wasser aus einer Lösung in Phenol in Fraktionen zerlegt. Die Eigenschaften der Mischpolyamide: Schmelzpunkt, Steigungskonstante des osmotischen Druckes, Löslichkeit, erforderliches Mindestmolekulargewicht für die Faserbildung sind abhängig von der Zusammensetzung der Kondensate. Es wurde eine für alle Mischkondensate gültige Beziehung zwischen der Viskositätszahl und dem mittleren Molekulargewicht ermittelt. Die Aufstellung polymerhomologer Reihen war der Hauptzweck der beschriebenen Fraktionierungen. Rolf Duden (Frankfurt a. M.)

Meerson, S. I. und S. M. Lipatov (Moskauer Textilinst., Lehrstuhl f. Physik. Chem.). **Die Abhängigkeit der Lösungswärmen Polymerer von ihrem physikalischen Zustand.** (Kolloidnyj Ž. **18**, 447–455, 1956.)

Die Temperaturabhängigkeit der Lösungswärmen von Polyvinylacetat, Polystyrol, Polybutylmethacrylat, Polyvinylalkohol, δ-Valerolakton und Phenolphthalein wird untersucht. Die Lösungswärmen hängen vom physikalischen Zustand ab

erhalb T_c (Temperatur in der Nähe der Sinter-
peratur) sind sie temperaturunabhängig, dar-
er vermindern sie sich mit steigender Tempera-
. Vermutlich können die Lösungswärmen auch
htlinear von der Temperatur abhängen. Unter
n Einfluß des Lösungsmittels kann die Sinter-
peratur herabgesetzt werden. Lösungswärmen
Polymeren dürfen nur unter gleichen physikali-
en Bedingungen verglichen werden.
K. Bloss (Frankfurt a. M.)

Simha, S. K. und A. I. Medalia (Department
Chemistry, Boston University, Boston, Mass.
A). **Lichtstreuungsuntersuchungen an Lösungen
Polyseifen.** (J. Am. Chem. Soc. **79**, 281–287,
7.)
Um den Einfluß von Konzentration und Elek-
ytzugaben auf die Mizellgröße zu untersuchen,
rden Polyseifen, Kaliumsalze eines Copolymeren
Styrol mit Styrylundecansäure, hergestellt.
se Seifenmoleküle (Molekulargewicht 80000 bis
000) sind bereits Mizellen von bekannter Mizell-
ße. Die aus den Lichtstreuungswerten in reiner
riger Lösung errechneten Molekular- (und
ell-)gewichte betragen aber nur $^1/_5$ bis $^1/_2$ des
ren Molekulargewichtes, während in verdünn-
KCl-Lösungen die Streuwerte zu den korrekten
ellgewichten führen. Diese Erscheinung ist nach
bisher bekannten Theorien über die Licht-
uung von kolloiden Elektrolyten in Gegenwart
s Salzes nicht zu deuten.
Die Polyseifen wurden weiterhin auf Löslich-
, Farbstoff-Lösungsvermögen und Leitfähig-
untersucht. J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Offenbach, J. A. und A. V. Tobolsky (Frick
mical Laboratory, Princeton University, Prince-
N. J. USA). **Der Polymerisationsstart durch Di-
tylperoxyd.** (J. Am. Chem. Soc. **79**, 278–281,
7.)
Die Zersetzung des Di-t-Butylperoxyds, die als
ache, unimolekulare Reaktion erkannt wurde,
l hier durch Bestimmung der Kinetik der An-
gspolymerisation von Styrol und Methyl-
hacrylat in verschiedenen Lösungsmitteln ver-
t. Die gefundenen $R_i'/2$[Kat.]-Werte für die
tgeschwindigkeit stimmen ausgezeichnet mit
Geschwindigkeitskonstanten für die Zer-
ungsreaktion erster Ordnung $k_d f'$ überein. f'
ein Wirksamkeitsfaktor, dessen unabhängige
immung erkennen läßt, daß keine oder nur
nge Rekombination des zersetzten Katalysa-
stattfindet. J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Morawetz, H. (Polymer Res. Inst., Polytechn.
. of Brooklyn, Brooklyn, New York). **Gruppen-
ziation-Gleichgewichte im isolierten Polymeren-
uel.** (J. Polymer Sci. **23**, 247–258, 1957.)
Bei Konzentrationen, für welche die gegenseitige
chdringung der Polymerenketten vernachläs-
werden kann, wird das Gleichgewicht der (in-
olekularen) Gruppenassoziation durch die
le Konzentration innerhalb des isolierten Po-
renknäuels bestimmt. Für die verschiedene
eilungsmöglichkeit der interagierenden Grup-
entlang der Polymerenkette und unter Be-
sichtigung sterischer Faktoren werden zwei
elle vorgeschlagen, mit deren Hilfe die Ergeb-
der infrarotspektroskopischen Untersuchung
die Carboxylassoziation in Styrolmethacryl-
und über die Chelatbildung von Cu(II) mit
methacrylsäure, Poly(N-ε-Methacryl-Lysin)
und mit einfachen Carboxysäuren diskutiert wer-
den. Vergleiche der Ergebnisse von Dialyse-Gleich-
gewichtsuntersuchungen mit dem Ausmaß der
Cu(II)-Chelierung geben Aufschluß über die mit
zunehmender Konzentration wachsende gegen-
seitige Beeinflussung der Polymerenwindungen.
J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Barrer, R. M. und J. A. Barrie (The Che-
mistry Department, Imperial College of Science and
Technology, London, SW 7). **Sorption und Diffusion
in Äthylzellulose. Teil II. Quantitative Untersuchung
der festgestellten Isothermen und Permeations-
geschwindigkeiten.** (J. Polymer Sci. **23**, 331–344,
1957.)
Die in Teil I berichteten reproduzierbaren Iso-
thermen und Permeationsgeschwindigkeiten für
Äthylzellulose in Benzol, Aceton und Methanol
werden quantitativ analysiert und dabei bezeich-
nende Abweichungen von der Netzwerktheorie in
Lösungen gefunden, vor allem bezüglich der Vor-
zeichen von Verdünnungswärme und Verdünnungs-
entropie. Die Diffusionskoeffizienten und Aktivie-
rungsenergien hängen von den Moleküldimensio-
nen des Penetranten ab und ändern sich, außer bei
Methanol, mit der Konzentration. Die Resultate
werden mit denen anderer Polymerer verglichen.
J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Valentine, L. (Departm. of Textile Ind., The
Univ., Leeds, England). **Wechselwirkungen von
Polyamiden mit Lösungsmitteln. I. Eine vorläufige
Übersicht über die Quellung von quergebundenem
Nylon-66 in verschiedenen Typen von Lösungs-
mitteln.** (J. Polymer Sci. **23**, 297–314, 1957.)
Nylon-66, das durch Bestrahlung in einem
Atompile „quergebunden" war, wurde mit etwa
20 Phenolen, anorganischen und organischen Säu-
ren und mit Lösungen anorganischer Salze be-
handelt. Die Quellung wurde bestimmt und der
Polymer-Lösungsmittel-Wechselwirkungsparame-
ter x_1 nach Flory-Rehner (sonst auch Huggins-
Parameter μ genannt) mit den physikalischen
Eigenschaften der Flüssigkeiten in Beziehung ge-
bracht. Intramolekulare Bindung am Lösungs-
mittelmolekül reduziert die Lösungskraft. Anderer-
seits wird gefunden, daß Polymer-Lösungsmittel-
Interaktionen sterisch weniger gehindert werden
als Lösungsmittel-Lösungsmittel-Interaktionen.
Der Nutzen dieser Ergebnisse für technologische
Gebiete wird diskutiert.
J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Alexander, P. und A. Charlesby (Chester
Beatty Res. Inst., Royal Cancer Hospital, London
SW 3). **Die Wirkung von Röntgenstrahlen und Gam-
mastrahlen auf synthetische Polymere in wäßriger
Lösung.** (J. Polymer Sci. **23**, 355–375, 1957.)
Das Verhalten von Polymerenlösungen (es
wurden sechs Vinylpolymere untersucht) unter der
Wirkung von Röntgen- und Gammastrahlen hängt
ab von der Polymerenkonzentration, der Bestrah-
lungsdosierung und in einigen Fällen von der An-
wesenheit von Sauerstoff. In sehr verdünnten Lö-
sungen werden alle Polymere durch Hauptketten-
abbruch abgebaut, in höher konzentrierten tritt
die Ausbildung von Querbindungen in den Vorder-
grund. Die zur Gelbildung nötige Strahlungsdosis
ist konzentrationsabhängig und geht durch ein
Minimum. Mögliche Reaktionsweisen und die
Schutzwirkung von Additives werden diskutiert.
J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Chinai, S. N. und C. W. Bondurant jr. (Plastics Res. Section, Picatinny Arsenal, Dover, New Jersey, USA). **Lichtstreuungsuntersuchungen an Polymethylmethacrylat in einem idealen Lösungsmittel.** (J. Polymer Sci. **22**, 555–558, 1957.)

Die Wahl eines idealen Lösungsmittels ist von entscheidender Bedeutung bei der Untersuchung des Zusammenhanges zwischen Konfiguration eines Polymeren und den Eigenschaften seiner Lösung. Für Fraktionen von Polymethylmethacrylat konnte bei Verwendung von Methyläthylketon: Isopropanol 50:50 als Lösungsmittel erreicht werden, daß in der fundamentalen Lichtstreuungsgleichung $H\frac{c}{\tau} = \frac{1}{M} + 2A_2C$ der Wert für A_2 ungefähr oder gleich Null wurde und daß die Grenzviskosität sich als lineare Funktion des Molekulargewichtes darstellen ließ. Im weiteren Teil der Arbeit werden einige andere molekulare Parameter dieser Lösungen in Abhängigkeit von der Güte des Lösungsmittels diskutiert und mit denen ähnlicher Polymerer verglichen, wobei geschlossen wird, daß das Ausmaß der Kettenausdehnung vom Polymethylmethacrylat über Polyäthylmethacrylat zum Poly-n-Butylmethacrylat abnimmt.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Hultin, E. (Institutet för organisk kemi och biokemi, Stockholm, Schweden). **Ein rationelles Maß für die Heterogenität von polymeren homologen Substanzen.** (J. Polymer Sci. **23**, 103–113, 1957.)

Zur Beschreibung der Heterogenität polymerer Substanzen sind verschiedene Versuche unternommen worden, z. B. die gleichzeitige Angabe des gewichtsdurchschnittlichen und zahlendurchschnittlichen Molekulargewichtes. Die hier besprochene Methode besteht in einem Vergleich der effektiven Molekulargewichtsverteilung mit der „theoretischen", welche dadurch erhalten wird, daß (nach W. Kuhn) ein unendlich großes polymeres Molekül derart depolymerisiert wird, daß das gleiche gewichtsdurchschnittliche Molekulargewicht erhalten wird wie das für das untersuchte Präparat. Mit Hilfe der Logarithmen des Polymerisationsgrades in der theoretischen Verteilung, für welche eine Tabelle angegeben ist, kann die Verteilungskurve in eine gerade Linie umgewandelt werden. Für den inversen Wert der Neigung dieser Linie wird der Begriff Heterogenitätskoeffizient vorgeschlagen. J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Mora, P. T. (Departm. of Biochem., Univ. of Oxford, Oxford, England). **Lösungsverhalten von chemisch synthetisierten Polyglukosen.** (J. Polymer Sci. **23**, 345–354, 1957.)

Polyglukose, nach dem Verfahren von Pascu und Mora durch Polykondensation hergestellt, bildet hochverzweigte, sphärische Moleküle, aber kein unendliches Netzwerk. Sie löst sich sehr leicht in Wasser und kann durch Äthylalkohol fraktioniert werden. Molekulargewichte wurden durch Messungen des osmotischen Druckes (Zahlenmittel), durch Lichtstreuungsuntersuchungen (Gewichtsmittel) und durch zwei Methoden der Endgruppenbestimmung ermittelt. Die Grenzviskosität ist sehr niedrig und nimmt nur leicht mit dem Gewichtsmittelmolekulargewicht zu. Aus den Ergebnissen der Perjodoxydation wird geschlossen, daß Fraktionierung außer nach Molekulargewichten auch nach dem Ausmaß an Verzweigung erfolgen kann. J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Mostafa, M. A. K. (Dep. of Natural Philosophy, Royal Technical College, Glasgow, Scotland). **Abbau von Additionspolymeren durch Ultraschall.** (J. Polymer Sci. **23**, 535–548, 1957.)

Der Autor versucht, die Geschwindigkeit des Abbaues von Additionspolymeren theoretisch unter Verwendung der Matrizenrechnung zu ermitteln, und kommt dabei zu folgenden Ergebnissen, die von den von Jellinek und White gefundenen Resultaten abweichen:

Die Gestalt der Gewichtsmittel-Verteilungskurve am Ende des Abbaues hängt von der anfänglichen durchschnittlichen Kettenlänge ab. Es besteht ein bestimmter Zusammenhang zwischen ursprünglicher mittlerer Kettenlänge und der intermediären Kettenlänge y, unterhalb welcher kein Abbau stattfinden kann, und dieses Verhältnis ist von Einfluß auf die Anzahl der Moleküle am Ende des Abbaues. J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Eliezer, J. und H. J. G. Hayman (Departm. of Physic. Chem., The Hebrew University, Jerusalem, Israel). **Mittlere Quadratlänge und mittlere Quadratradien der Kreisbewegung von 1,4′-Polysacchariden und Polybutadienen.** (J. Polymer Sci. **23**, 287–402, 1957.)

Ein Versuch, die nach der Methode von Eyring-Benoit berechneten mittleren Quadratlängen und mittleren Quadratradien der Gyration von 1,4′-Polysacchariden und von cis- und trans-Polybutadien mit dem Polymerisationsgrad und mit physikalischen Parametern in Beziehung zu bringen. Zur Vereinfachung wird vorausgesetzt, daß die Pyranoseringe der Polysaccharide die „Stuhl"-Form besitzen und daß keine Beziehung bestehen soll zwischen Rotationen und Bindungen, die durch mindestens einen Pyranosering oder eine Doppelbindung getrennt sind.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Haas, H. C., E. S. Emerson und N. W. Schuler (Chemical Research Laboratories, Polaroid Corporation, Cambridge 39, Mass., USA). **Polyvinyl-trifluorazetat.** (J. Polymer Sci. **22**, 291 bis 302, 1956.)

Die Polymerisation und Mischpolymerisation von Vinyltrifluorazetat wird studiert. Im Gegensatz zum Polyvinylazetat ist das Polyvinyltrifluorazetat in seinem eigenen Monomeren unlöslich; es tritt auch keine Erhöhung des Polymerisationsgrades mit dem Umsatz ein, was auf eine starke Verminderung der Ketten-Übertragung und -Verzweigung infolge der Substitution der H-Atome in der CH_3-Gruppe durch Fluoratome zurückgeführt wird. Bei der Mischpolymerisation zeigt das untersuchte Monomere ein ähnliches Verhalten wie Vinylazetat, und auch der Q-Wert entspricht dem des Vinylazetats. – Die UR-Spektren von Vinylfluorazetat und seinem Polymeren sind abgebildet, und die Eigenschaften des Polymeren werden diskutiert; es ist bedeutend härter als Polyvinylazetat. Bei der Hydrolyse von Polyvinylfluorazetat entsteht Polyvinylalkohol.

W. Krull (Berlin-Dahlem)

Pike, R. M. und D. L. Baily (Linde Air Products Company, Tonawanda, New York, USA). **Mischpolymerisation von Vinyl-Siloxanen mit organischen Vinyl-Monomeren.** (J. Polymer Sci. **22**, 55–64, 1956.)

Die Mischpolymerisation von einfachen Vinylsiloxanen, welche monofunktionale, di- und tri-

ktionale Siliziumatome enthalten, mit Acryl-
il, Styrol, Vinylazetat, Vinylchlorid, Perfluor-
ylchlorid und N-Vinylpyrrolidon wird studiert.
Polymerisationen werden katalytisch bei je-
ls einer Temperatur ausgeführt, und die Misch-
ymerisationsparameter r_1 und r_2 werden aus der
ängigkeit der Zusammensetzung des Misch-
ymerisates von der des Monomerengemisches
timmt. Es kann gezeigt werden, daß die Struk-
des Vinylsiloxanes die Polymerisationsgeschwin-
keit bzw. die Reaktionsfähigkeit nur unwesent-
beeinflußt. Je höher der prozentuale Gehalt
Monomerengemisches an Vinylsiloxan ist, desto
nger ist die Polymerisationsgeschwindigkeit
auch das Molekulargewicht des entstehenden
chpolymerisates.

W. Krull (Berlin-Dahlem)

Allen, P. W. und F. M. Merrett (The British
ber Producers' Research Association, Welwyn
den City, Herts, England). **Polymerisation von
hylmethacrylat in Polyisopren-Lösungen.** (J.
ymer Sci. **22**, 193–201, 1956.)

Methylmethacrylat wird in Lösungen von hoch-
einigtem Kautschuk, Guttapercha und Chicle-
ta mit Benzolperoxyd bzw. Azo-bis-isobutyro-
il polymerisiert. Die in benzolischer Lösung
geführten Polymerisationen werden jeweils
h einem Umsatz von 10% abgebrochen. Es
steht ein Produkt, das durch fraktionierte Ex-
ktion und Fällung in das entsprechende Poly-
ren, Polymethylmethacrylat und eine Verbin-
g beider Polymeren getrennt werden kann. Die
ymethylmethacrylat-Komponente des Pfropf-
meren hat ungefähr das gleiche Molekular-
icht wie das Reinpolymere. Es wird gezeigt,
die Polyisoprene die Polymerisation verzögern,
zwar um so mehr, je höher ihr Molekular-
icht ist; Kautschuk ($M_n \sim 500000$) ist wirk-
er als Chiclegutta ($M_n \sim 15000$).

W. Krull (Berlin-Dahlem)

Price, F. D., S. G. Martin und J. P. Bianchi
search Laboratory, General Electric Company,
enectady, N. Y., USA). **Die Struktur von Poly-
anen: Molekülgröße und -form von hochver-
ten Polymethylsiloxanen in Lösung.** (J. Poly-
Sci. **22**, 41–47, 1956.)

Untersuchungen über die Struktur von löslichen
nvernetzten Polymethylsiloxanen auf Grund
binierter Viskositäts- und Lichtzerstreuungs-
sungen werden beschrieben. Als ideale Lösungs-
el erwiesen sich für Harze mit einem Methyl-
ppengehalt von Me/Si = 1,5 Chlorbenzol und
Harze mit Me/Si = 1,8 ein Gemisch aus Chlor-
zol (90,7 Gew.%) und Dimethylphthalat. Für
genannten Polymertypen wurden die Bezie-
gen $[\eta] = 0{,}326\ M^{0{,}21}$ bzw. $[\eta] = 0{,}240\ M^{0{,}28}$ ge-
len, und die Dichte der Polymermoleküle
rhalb ihrer Aktionssphären wurde nach Flory
,10 bzw. 0,05 berechnet. Für ein lineares Poly-
ethylsiloxan (Me/Si = 2,0) beträgt die Dichte
gen nur 0,007 g/cm³. Aus den Ergebnissen folgt,
die untersuchten Moleküle in guter Näherung
eln von konstanter Dichte sind, eine Art
rogel.

W. Krull (Berlin-Dahlem)

Price, F. P., S. G. Martin und J. P. Bianchi
earch Laboratory, General Electric Company,
nectady, N. Y., USA). **Die Struktur von Poly-
anen: Quellung von löslichen Polymethyl-
anen im Lösungsmittel.** (J. Polymer Sci. **22**,
4, 1956.)

Die Beziehungen zwischen Molekulargewicht und Viskosität für Polymethylsiloxane mit einem Methylgruppengehalt von Me/Si = 2,0–1,5 werden für verschiedene Lösungsmittel bestimmt. Es wird gefunden, daß sich die Polymeren ausdehnen, wenn man das ideale durch das beste der untersuchten Lösungsmittel ersetzt, und zwar ist die Ausdehnung um so größer, je höher der Methylgruppengehalt ist: bei Me/Si = 2,0 mit dem Faktor 3,8 und bei Me/Si = 1,5 mit 1,15. Hierbei ist das Molekulargewicht konstant (10^6). Das bedeutet, daß die Harze mit Me/Si = 1,5 und 1,8 stark innermolekular vernetzt sind und wahrscheinlich Kugelgestalt haben. Die Lösungsmittel-Polymer-Interaktionsparameter für das lineare Polymere werden berechnet.

W. Krull (Berlin-Dahlem)

MacFarlane Jr., R. und R. M. Fuoss (Sterling Chem. Lab., Yale Univ., New Haven, Connecticut). **Leitfähigkeit von Poly-4-vinylpyridin mit teilweise quartärem Stickstoff in Methanol-Butanon-Mischungen.** (J. Polymer Sci. **23**, 403–420, 1957.)

Durch Behandlung von Poly-4-Vinylpyridin mit Butylbromid wurden die Pyridinreste teilweise in Pyridiniumionen überführt. Die Leitfähigkeit dieser Lösungen wurde in Abhängigkeit von der Bromidkonzentration gemessen. In erster Näherung bestimmen Viskosität und Dielektrizitätskonstante eines Lösungsmittels – bei bestimmtem Salz und bestimmter Konzentration – die Leitfähigkeit. Es sind jedoch spezifische Wechselwirkungen zwischen dem Polymeren und dem Lösungsmittel erkennbar.

Rolf Duden (Frankfurt a. M.)

Gregor, H. P. (Deptm. of Chem., Polytechnic Inst. of Brooklyn, New York); Gold, D. H. American Cyanamid Comp., Bound Brook, New Jersey; Frederick, M., Newark Coll. of Eng., Newark, New Jersey). **Viskometrische und konduktometrische Titrationen von Polymethacrylsäuren mit Alkali und quarternären Ammoniumbasen.** (J. Polymer Sci. **23**, 467–475, 1957.)

Beschreibung der Abhängigkeit der reduzierten spezifischen Viskosität von Polymethacrylsäure, die zu 50–70% mit Alkali bzw. verschiedenen Tetraalkylammoniumionen neutralisiert ist, von der Größe der zugefügten Kationen. Die Äquivalentleitfähigkeit des Polyanions wird für verschiedene Salze untersucht. Im Gegensatz zu Lösungen der entsprechenden Salze monomerer Carbonsäuren sind die Kationen relativ fest an das polymere Anion gebunden.

Rolf Duden (Frankfurt a. M.)

Lifson, S. (Weizmann Inst. of Sci., Rehovot, Israel). **Über die Additivität der konfigurationellen und elektrostatischen Eigenschaften von Polyelektrolyten in Lösung.** (J. Polymer Sci. **23**, 431 bis 442, 1957.)

Verschiedene Theorien über die Dimensionen von Polyelektrolytmolekülen in Lösung werden diskutiert. Die allen Theorien zugrunde liegende Annahme, daß die konfigurationellen Kräfte innerhalb eines Polyelektrolytmoleküls durch die Theorie nicht-elektrolytischer Polymere dargestellt werden können, führt zu uneinheitlichen Resultaten. Die konfigurationelle Beitrag wird unterschätzt, wenn Additivität der konfigurationellen und elektrostatischen Beiträge zur freien Energie angenommen wird. Er wird überschätzt, wenn angenommen wird, daß die Einzelpotentiale der Segmente additiv sind.

Rolf Duden (Frankfurt a. M.)

Gregor, H. P. und M. Frederick (Deptm. of Chem., Polytechnic Inst. of Brooklyn, New York). **Potentiometrische Titration von Polyacryl- und Polymethacrylsäuren mit Alkali und quartären Ammoniumbasen.** (J. Polymer Sci. **23**, 451–465, 1957.)

Die Titrationen zeigen, daß Li^+- und Na^+-Ionen durch Polyacrylsäure gebunden werden. Wenn verdünnte Lösungen von Polyacryl- und Polymethacrylsäuren mit quartären Ammoniumbasen titriert werden, werden die Polysäuren mit zunehmender Größe des Kations fortschreitend schwächer. Die Kationen gruppieren sich um die Kette, wobei die Abstände von der Kette mit der Summe der Ionenradien vergleichbar sind. Das Verhalten der Polysäuren unterscheidet sich weitgehend von dem Verhalten von Säuren mit niedrigem Molekulargewicht.

Rolf Duden (Frankfurt a. M.)

Kagawa, J. und H. P. Gregor (Deptm. of Chem., Polytechnic Inst. of Brooklyn, New York, Deptm. of Appl. Chem., Nagoya University, Japan). **Theorie über den Einfluß der Kationengröße auf die Titration von Polycarboxylsäuren.** (J. Polymer Sci. **23**, 477–487, 1957.)

Das Verhalten von Polyacrylsäuren und Polymethacrylsäuren bei der Titration hängt weitgehend von der Größe der Kationen ab. Diese Erscheinung konnte bis heute nicht gedeutet werden. In der vorliegenden Arbeit wird der Ionenradius der Gegenionen in die Theorie der Polyelektrolyte eingeführt. Rolf Duden (Frankfurt a. M.)

Turska, E. und M. Laczkowski (Labor. de l'Acad. de Science de Pologne à l'Inst. de Chim. Phys. de l'Ecole Polytechn. de Lodz, Lodz, Polen). **Über die Koazervation der Polyamide.** (J. Polymer Sci. **23**, 285–295, 1957.)

Es wurden Untersuchungen über das System Polyamid - Phenol - Äthylenglykol - Wasser durchgeführt, in welchem Koazervate aus ε-Caprolactam-Polyamiden erhalten worden sind. Der Einfluß verschiedener Nichtlösungsmittel auf die Viskosität sowie die Phasenzusammensetzung der Koazervate wurden untersucht. Wasser übt einen sehr starken Einfluß aus. Es verursacht eine starke Knäuelung der Makromoleküle und verhindert durch Blockierung der NH-Gruppen die Bildung von intermolekularen Wasserstoffbrücken.

Rolf Duden (Frankfurt a. M.)

Natta, G., D. Pasquon und E. Giachetti (Instituto di Chimica Industriale del Politecnico, Mailand). **Kinetik der stereospezifischen Polymerisation des Propylens zu isotaktischen Polymeren.** (Angew. Chem. **69**, 213–219, 1957.)

Am Beispiele des kinetischen Verhaltens eines typischen Katalysatorsystems wird gezeigt, daß die stereospezifische Polymerisationsreaktion der α-Olefine zu isotaktischen Polymeren einer echten heterogenen Katalyse entspricht. Bei der Anwendung stabilisierter Katalysatoren ist dabei die Reaktionsgeschwindigkeit zeitkonstant.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Patterson, D. und I. M. Ward (Imperial Chem. Ind. Ltd., Fibres Div., Res. Dept., Hookstone Road, Harrogate, Yorks, England). **Zuordnung der Absorptionen von Carboxyl und Hydroxyl im Infrarotspektrum von Polyäthylen-Terephthalat.** (Trans. Far. Soc. **53**, 291–294, 1957.)

Die Identifikation der Absorptionsbanden im Ultrarotspektrum von Polyäthylenterephthalat, die durch die Gegenwart von alkoholischen und carboxylischen —OH-Endgruppen bedingt sind, wird beschrieben. Dabei wurde von der Analogie zu geeigneten Modell-Lösungen ausgegangen. Die der Translationsschwingung der Bindung der carboxylischen OH-Gruppe zugehörige Bande wurde von den Überlagerungsbanden durch Subtraktion der optischen Dichten der Spektren von Polymeren mit deuterierten und nicht-deuterierten Endgruppen abgetrennt. Die Messung der mit beiden Endgruppentypen verbundenen Bandenintensitäten läßt sich somit durchführen, wobei der Wert für jede einzelne ermittelt werden kann.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Miyama, H. (Dept. of Chem., Defense Acad. Yokosuka, Japan). **Eine „Thermistor"-Methode zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der Vinylpolymerisation IV.** (Bull. Chem. Soc., Japan **30**, 10–13, 1957.)

Mittels eines Spektralphotometers wurde die Konzentrationsänderung des Sensibilisators während der photosensibilisierten Polymerisation von Vinylazetat durch 1,1′-Azo-bis-cyclohexancarbonitril gemessen und die Auslösungsgeschwindigkeit des Polymerisationsprozesses bestimmt. Die Werte von K_p und K_z nach verschiedenen Reaktionszeiten wurden aus diesem Werte und den Ergebnissen der vorausgehenden Arbeit berechnet. Man schließt daraus, daß K_p bis zu einem Umwandlungsgrad von 40% konstant bleibt und dann abnimmt, während K_z allmählich mit fortlaufender Reaktion kleiner wird. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Bourdais und A. Dobry-Duclaux (Institut de Biologie-physicochimique, Paris 5, Frankreich). **Ionenaktivität in kolloidalen Lösungen. III. Variation des Aktivitätskoeffizienten der Gegenionen als Funktion der Konzentration.** (J. Polymer Sci. **23**, 485–498, 1957.)

In wäßriger Lösung wurde die Aktivität der Gegenionen für zwei Reihen von anionischen Polyelektrolyten bestimmt: a) Silbersalze von Polyacrylsäure und Kopolymere von Acrylsäure und Acrylamid und b) Silbersalze von Kopolymeren von Maleinsäure und Acrylamid. Es wurde festgestellt, daß der Aktivitätskoeffizient $f(a)$ der Gegenionen durch den Ausdruck

$$f(a) = 1/(1 + K\sqrt{c})$$

mit ihrer Konzentration in Beziehung steht, die für alle untersuchten Polyelektrolyte gilt. K entspricht einer mittleren Assoziationskonstanten und nimmt schnell mit der Dichte der ionisierbaren Gruppen des Polyelektrolyten zu. Die Nachbarschaft der beiden Carboxylgruppen der Polyelektrolyten vom Typus (b) bewirkt eine Verstärkung der Gegenionenassoziation, die von der Wirkung der ionisierbaren Gruppe unabhängig ist. Aus diesen Ergebnissen wird geschlossen, daß die Selektivität eines Ionenaustauschharzes an seinen Austauschstellen um so größer sein wird, je größer die Dichte dieser Stellen ist, wenigstens gegenüber sich stark assoziierenden Ionen, wie sie im Falle des Silbers vorliegen. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

6. Experimentelle Methodik

a) Methoden und Geräte

Janeschitz-Kriegle, H. (Centraal Laboratorium T.N.O., Delft, Niederlande.) **Die Technik der Messung von Strömungsdoppelbrechung.** (J. Polymer Sci. **23**, 181–188, 1957.)

Eine Diskussion einer Reihe von Problemen gegeben, die bei der Messung der Strömungspelbrechung auftreten können, und es wird Apparatur beschrieben, in welcher die Unerheiten, die hieraus entstehen, weitgehend angen sind. Die diskutierten Probleme sind: Diffraktion von Licht in der engen Spalte zwin den beiden Zylindern. 2. Einfluß der optin Eigenschaften des Zylindermateriales. 3. Erung von Druckunterschieden in einem Appamit veränderlicher Schlitzweite. 4. Auftreten s Temperaturgradienten im rotierenden Appawas die Optik des Systems stört.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

asternak, R. A., G. M. Nazarian und J. R. ograd (Gates and Crellin Labs. of Chem., fornia Inst. of Technol., Pasadena, Calif. USA). **Schnellmethode für die Gleichgewichtseinstelin der Ultrazentrifuge.** (Nature **179**, 92–94, .)

Neben der Verwendung einer geeigneten Schichelle läßt sich die Zeit bis zum Erreichen der chgewichtseinstellung in der Ultrazentrifuge h die entsprechende Auswahl der Anfangsngungen – Umdrehungsgeschwindigkeit, relaHöhe der Schichten und Konzentrationsältnis darin – beträchtlich abkürzen. Letztere den durch eine mathematische Analyse des Zudes bei Annäherung an das Gleichgewicht erelt. Die theoretischen Ergebnisse konnten exmentell an Ribonuklease in der Spinco-Ultrifuge (Modell *E*) bei Temperaturkonstanz begt werden, wobei eine Zeitverkürzung auf die te (von 40 auf 20 Stunden) erreicht wurde.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

chumaker, V. N. und H. K. Schachman, Virus Lab., Univ. of California, Berkeley, ., USA). **Analyse verdünnter Lösungen in der zentrifuge.** (Biochim. Biophys. Acta **23**, 628 39, 1956.)

owohl für das sichtbare als auch für das UVet des Spektrums wurden Absorptionsoptiken der Untersuchung mit Konzentrationen von 0,001% in der Ultrazentrifuge angewandt. Die rimentellen Methoden und die Auswertung der nahmen zur Ermittlung der Sedimentationsfizienten, der scheinbaren Diffusionskoeffizienund der Verteilung der Sedimentationskoeffizen werden in Einzelheiten beschrieben. Mit paraten von Bakterien-Cytochrom, menschlin Hämoglobin und Desoxyribonukleinsäure Kälberthymus wurden Versuche nach verschieen Verfahren durchgeführt, die trotz der gerinKonzentrationen befriedigende Ergebnisse rten und wobei keine nennenswerten Störungen h Konvektion auftraten. Mit einem Präparat Carboxyhämoglobin ließ sich eine genaue Bemung der Sedimentationskoeffizienten bei und 0,005% durchführen. Insgesamt beweisen durchgeführten Versuche die Durchführbarkeit Messungen bei sehr großen Verdünnungen. ere Anwendungen der Absorptionstechnik bei Ultrazentrifugierung werden diskutiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

epes, M. (Ingenieur au Centre de Recherches, panie de St. Gobain, Antony, Frankreich). **neues Konsistometer mit großem Gradienten-Temperaturbereich.** (J. Polymer. Sci. **22**, 409 22, 1956.)

Kontinuierliche Viskositätsmessungen an kleinen Substanzmengen (1–4 cm^3) im Bereich von $0{,}01–10^8$ Poise lassen sich mit einer hier beschriebenen Apparatur durchführen. Seine obere Erfassungsgrenze läßt dieses Konsistometer besonders für die Untersuchung von Schmelzpolymeren geeignet erscheinen. Die Messungen lassen sich in einer inerten Atmosphäre oder in gesättigtem Dampf durchführen. Einige Anwendungsbeispiele werden aufgeführt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Porath, J. (Stockholm). **Abgeteilte Elektrophorese-Säule für die rohe präparative Trennung großer Flüssigkeitsmengen.** (Ark. Kemi **10**, 523–527, 1957.)

Beschreibung einer einfachen Apparatur zur elektrophoretischen Vortrennung von biologischen Flüssigkeiten in relativ großen Mengen (10–100 g).

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Heller, W. und R. M. Tabibian (Chem. Dept., Wayne State Univ., Detroit, Mich., USA). **Experimentelle Untersuchung der Lichtstreuung kolloidaler Kugeln. II. Fehlerquellen bei Trübungsmessungen.** (J. Coll. Sci. **12**, 25–39, 1957.)

Die wesentlichen Fehlerquellen von Trübungsmessungen werden diskutiert und ihr quantitativer Einfluß wurde untersucht. Besondere Aufmerksamkeit wurde dabei den Auswirkungen von „falschem Streulicht", der „Corona" an der Austrittsstelle aus der Küvette und dem Öffnungswinkel des Streulichtes, das von der Photozelle erfaßt wird, gewidmet. Relativ einfache Vorrichtungen werden vorgeschlagen, die die ersten beiden Effekte auszuschalten vermögen, ferner ein verhältnismäßig leichtes Verfahren zur Erfassung der Trübungswerte, die dem Winkel 0° entsprechen. Benützt man Instrumente, die für gewöhnliche Absorptionsmessungen durchaus ausreichen, zu Trübungsmessungen ohne entsprechende Vorsichtsmaßnahmen, so kann der Meßfehler bis zu 30% betragen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Guinand, S. und P. Joliot (Laboratoire de Biologie physicochimique, Faculté des Sciences, Institut de Biologie physicochimique, Paris, Frankreich). **Experimentelle Untersuchung makromolekularer Lösungen durch Lichtstreuung. IV. Verdünnte Proteinlösungen.** (J. Chim. Phys. **54**, 239–241, 1957.)

Der Anteil des Lösungsmittels an der Lichtstreuung verdünnter Lösungen von Teilchen, die klein im Verhältnis zur Lichtwellenlänge sind, wird ermittelt. Die verschiedenen Reinigungsmethoden für Proteinlösungen werden verglichen. Man schaltet die Störung durch Verunreinigung mittels eines Verfahrens aus, das die Messung bei großen Beobachtungswinkeln und steigender Konzentration der Lösung in der Streuküvette benützt. Als Anwendungsbeispiel wird die Molekulargewichtsbestimmung von Trypsin beschrieben.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Pals, D. T. F. und A. J. Staverman (Centraal Laboratorium T.N.O., Delft, Niederlande). **Ein Osmometer mit ideal semipermeabler Grenzschicht.** (J. Polymer Sci. **23**, 69–73, 1957.)

Ein Osmometer wurde hergestellt, in welchem die Dampfphase den einzig möglichen Weg zum Substanzübergang von einer Zelle zur anderen bildet. Auf diese Weise wird das Problem des Übertrittes gelöster Substanz vollständig umgangen. Um eine

genügend hohe Transitionsgeschwindigkeit des Lösungsmittels zu erreichen, wurde die Entfernung zwischen den Zellen so klein wie möglich gehalten. Es wird ein Osmometer mit einer Dampf-„Membran" von 0,05 mm Dicke beschrieben und über Messungen mit diesem Osmometer berichtet.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Hocevar, B. J. und D. H. Northcote (Dept. of Biochem., Tennis Court Road, Cambridge, England). **Präparative Säulenelektrophorese von Polysacchariden.** (Nature **179**, 488–489, 1957.)
Eine Apparatur zur präparativen Trennung von Polysacchariden in Boratpuffer auf elektrophoretischem Wege wird beschrieben. Beispiele für ihre Leistungsfähigkeit werden aufgeführt. Die Vorrichtung diente u. a. zur Reinigung der alkalilöslichen Polysaccharide aus Chlorella pyrenoidosa; dabei gelang die Auftrennung der Stärkekomponente in Amylopektin und Amylose, sowie die Isolierung einer weiteren einheitlichen Komponente.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Hoxter, G. und B. L. Wajehenberg (First Med. Clin., Hospital das Clinicas, São Paulo, Brasilien). und R. Mungioli (Instituto Butantan, São Paulo, Brasilien). **Analyse von Elektrophoresediagrammen.** (Nature **179**, 423–424, 1957.)
Eine bereits früher beschriebene Methode zur Auswertung von Elektrophoresediagrammen, die mit der Tiselius-Apparatur aufgenommen waren (Mem. Inst. Butantan **22**, 75, 1950) und wozu nur die Ermittlung zweier Parameter nötig war, wurde nun für die Zonenelektrophorese abgewandelt. Die einzelnen Schritte des Verfahrens werden diskutiert. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Naish, J. M. (Royal Aircraft Establishment, Farnborough, Hants, England). **Photometrie mit Sekundärelektronenvervielfachern.** (Nature **179**, 269–270, 1957.)
Im allgemeinen sind die gebräuchlichen Methoden zur Ausschaltung der Empfindlichkeitsunterschiede auf der Kathode eines Sekundärelektronenvervielfachers mit einem deutlichen Empfindlichkeitsverlust verbunden. Es wird gezeigt, daß sich die notwendige Glättung der Kathodenreaktion sehr einfach durch Ausschaltung der Diffraktion mittels eines kleinen Loches unmittelbar vor der Photokathode erreichen läßt. Aus dem Huygens-Prinzip folgt nämlich, daß die von einer hinreichend kleinen Blende ausgehende Kugelwelle von Einfallswinkel (abgesehen von der Abweichung, die aus dem Cosinus-Satz folgt) und Konvergenz des einfallenden Strahles unabhängig ist. Deshalb wird ein Photometer, das aus einem Sekundärelektronenvervielfacher und einer kleinen Blende in genügendem Abstand davon besteht, stets einen bestimmten Anteil der von dieser ausgehenden Welle messen und somit Ausschläge hervorrufen, die – notfalls nach Korrektur der Cosinus-Satz-Einflüsse – der Intensität des einfallenden Lichtes proportional sind. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Voigt, W. (Weil/Rhein). **Neues Meßverfahren zur Charakterisierung des mechanischen Verhaltens von Hochpolymeren.** (Kunststoffe **46**, 58–59, 1956.)
Eine Apparatur zur Aufnahme von Zugdehnungs-Diagrammen in Abhängigkeit von Temperatur mit Geschwindigkeit wird beschrieben, die auch zur Messung mit konstanter Last oder konstanter Belastungsgeschwindigkeit verwendbar ist. Die wegfreie (0,1 bis 0,4 mm) Kraftmessung erfolgt durch eine pneumatische Regeleinrichtung, die Registrierung geschieht manometrisch.
Ad. Engelter (Marburg)

Richard, K. und E. Gaube (Frankfurt-Höchst). **Die Kaltverstreckung bei Niederdruckpolyäthylen.** (Kunststoffe **46**, 262–269, 1956.)
Das Zugdehnungsverhalten von Niederdruckpolyäthylen wird mit dem des Hochdruckpolyäthylens verglichen. Ferner werden Zugdehnungsmessungen beim „redrawing" (Querrecken) unter verschiedenen Winkeln und Röntgendiagramme des so erhaltenen Materials mitgeteilt, sowie Untersuchungen des mechanischen Verhaltens bei Scherbeanspruchung und zweiachsiger Beanspruchung.
Ad. Engelter (Marburg)

Pučar, Z. (Zagreb). **Beiträge zur Kenntnis der Papierelektrophorese in feuchter Kammer. IV. Kontinuierliche Elektrophorese und zweidimensionale Elektrochromatographie.** (Croat. Chem. Acta **28**, 195–208, 1956.) (Original deutsch.)
Es wird eine Apparatur für die kontinuierliche Elektrophorese an Filtrierpapier und zweidimensionale Elektrochromatographie mit einem Hinweis auf ihre konstruktiven Vorteile beschrieben. Im theoretischen Teil werden ausführlich die Grundlagen der kontinuierlichen und diskontinuierlichen Arbeitsweise besprochen, und zum Schluß wird eine tabellarische Übersicht über elektrophoretische und elektrochromatographische Prozesse gegeben. Aus der Analyse der horizontalen oder elektrophoretischen und der vertikalen oder chromatographischen Komponente geht hervor, daß der Ausdruck „Elektrochromatographie" nur für den diskontinuierlichen Prozeß in Anwendung kommen kann. Im Abschnitt über Terminologie wird auf den Unterschied zwischen zweidimensionalen Prozessen und der in zwei (oder mehreren) Richtungen verlaufenden, d. h. lediglich aus zwei (oder mehreren) eindimensionalen Prozessen zusammengestellten Technik hingewiesen. – Im experimentellen Teil werden eine kontinuierliche elektrophoretische und eine zweidimensionale elektrochromatographische Trennung einer Farbstoffmischung von Tropäolin, Fluorescein, Chlorphenolrot, Rosolsäure, Chrysoidin *Y* und Nitranilin beschrieben. Ferner wird eine kontinuierliche elektrophoretische Trennung von undialysiertem humanem Serum (8-plasmacytom) angegeben.
E. Matijević (Zagreb, z. Z. Cambridge)

Nassenstein, H. (Farbenfabriken Bayer A.G. Leverkusen). **Die Praxis der automatischen Dispersoidanalyse.** (Chem. Ing. Techn. **29**, 92, 1957.)
Es werden Möglichkeiten zur automatischen Auszählung von Photographien disperser Systeme diskutiert; ein „Dispersometer" wird beschrieben. Das auszuzählende Bild wird auf einen rotierenden Glaszylinder gespannt. Die Teilchenbilder werden reihenweise auf ein Raster aus Photozellen projiziert und über ein elektromechanisches Relais registriert. Die Fehlerquellen und die Größe der Fehler werden theoretisch oder auf Grund von Experimenten abgeschätzt. Es werden Hinweise zur Auswertung von Auszählungen gegeben und Auszählergebnisse mitgeteilt. Das Gerät erweist sich als brauchbar besonders für die Auszählung von Mikrophotographien und elektronenmikroskopischen Aufnahmen. Es kann ferner zur Ermittlung der von den Teilchen insgesamt bedeckten Fläche benutzt werden. Rolf Duden (Frankfurt a. M.)

Meyerhoff, G. (Inst. f. Physik. Chem. d. Univ. ıinz). **Folien aus Äthylenglykolterephthalsäure-er als „ideale" osmotische Membranen.** (Makro-ol. Chemie **22**, 237–239, 1957.)

Bei der Untersuchung verschiedener Kunststoff-ien auf ihre Verwendbarkeit als osmotische Mem-anen zeigte Äthylenglykolterephthalat die Fähig-it, verschiedene organische Lösungsmittel von-ander zu trennen, z. B. Chloroform, Tetrahydro-an von Benzol, Toluol, Styrol. Diese Eigenschaft rde zu osmotischen Messungen an Benzol, Di-enyl, Tristearin, Polystyrol – in Chloroform ge-t – benutzt, die vorher nicht möglich waren. Die den Messungen verwandten Folien zeigten über Tage eine konstant hohe Permeabilität für das sungsmittel bei idealer Semipermeabilität in Be-g auf das Gelöste. Es erscheint grundsätzlich öglich – bei noch bestehenden technischen hwierigkeiten bezüglich der Herstellung solcher embranen –, damit eine ideale Trennung für einige ch- und niedermolekulare Systeme von Lösungs-ttel-Gelöstem zu erreichen.

Rolf Duden (Frankfurt a. M.)

Wohlfarth-Bottermann, K. F. (Zentral-or. f. angew. Übermikroskopie d. Univ. Bonn). **e Kontrastierung tierischer Zellen und Gewebe Rahmen ihrer elektronenmikroskopischen Unter-chung an ultradünnen Schnitten.** (Naturwiss. **44**, 7–288, 1957.)

In Kombination bisheriger Methoden wird 1% osphorwolframsäure und 0,5% Uranylazetat m 70% Äthanol zugesetzt. Nur wenn nicht in thacrylat eingeschlossen wird, ist Entwässerung verschiedenen Acetonstufen nötig. Auch beim xieren erweist sich die Mischung aus 1% OsO_4 d 1% $K_2Cr_2O_7$ der Anwendung nur von OsO_4 erlegen.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Decker, P. (Physiol. Inst. d. Tierärztl. Hoch-ıule Hannover). **Ein einfaches papierchromato-aphisches Verfahren zum Nachweis von lockeren ditionsverbindungen, zersetzlichen Substanzen d chemischen Reaktionen.** (Naturwiss. **44**, 305, 57.)

Bei einem zweidimensionalen Chromatogramm t gleichen Lösungsmittelgemischen kommen alle m Versuch oder während des Trocknens ein lgeprodukt abweichenden R_f-Wertes ergebenden bstanzen außerhalb der Diagonalen zwischen den den Richtungen zu liegen und können dadurch n Nachweis von Zersetzungen durch Licht oder toxydation, von Spaltung in Komponenten usw. nen.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Baier, E. und J. Pense (Inst. f. Mineral. u. rogr. d. Univ. Mainz). **Elektronenmikroskopi-e Untersuchung an Beryll-Anschliffen.** (Natur-s. **44**, 110, 1957.)

Darstellung von Verzwillingungen, Entmischun-, Porositäten und ähnlichen Inhomogenitäten schen lichtmikroskopischer und röntgenogra-sch faßbarer Größenordnung an Anschliffen mit r feinkörnigem Schleifmittel, wie $Al_2Be_3Si_6O_{18}$-stallen. Vgl. ferner die elektronenmikroskopi-en Abdruckaufnahmen an Labradoren eben-t S. 110–111.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Zehender, E. und U. Kranzbühler (Physik. or. Robert Bosch GmbH.). **Abbildung von rflächen kleiner Teilchen im Elektronenmikro-p.** (Z. wiss. Mikrosk. **63**, 238–240, 1957.)

Wegen Schwierigkeiten bei Anwendung von nigs Kohleabdruckverfahren auf schwer lös-liche Teilchen werden Glasplatten mit einer nach der Teilchengröße der keramischen Pulver wechselnden dicken Schicht Einbrennklarlack (insbesondere auf Melamin-Harzbasis) überzogen, an der Luft 1 Stunde bei Zimmertemperatur getrocknet, das zu untersuchende Pulver aufgestreut und eingebrannt (innerhalb ½ Stunde Temperaturerhöhung bis 200°); alsdann wird Pfisterers Triafol-SiO-Verfahren angewandt. Empfohlen werden statt Triafol mit Aceton angelöste Acetylzellulosefolien. Beleg durch Stereoaufnahme von Korundpulver.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Wieme, R. J. und M. Rabaey (Labor. of the Medical Clinic and of the Ophthalmolog. Clinic, Univ. of Ghent, Belgien). **Eine neue Technik der quantitativen Ultramikroelektrophorese.** (Naturwiss. **44**, 112–113, 1957.)

Auf dem Objektträger wird eine Agarschmelze etwa 1½ mm hoch zum Erstarren gebracht und unter Kontrolle mit Stereomikroskop eine Furche zur Aufnahme der Proteinlösung angebracht; mit 8–15 mA wird 10–30 min durchströmt und dann 30 min mit 5% Essigsäure in 70% Äthanol fixiert. Die Proteinfraktionen erscheinen in undurchsichtigen Banden. Nach Trocknen bei 37° kann mit Lösung aus 0,5 g Naphthalinschwarz + 5 g $HgCl_2$ + 5 ml Essigsäure + 100 ml aq. dest. gefärbt werden.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Blazsek, Vl. (Medizinische Univ., Targu-Mures, Rumänien). **Ein neues spezifisches Reagenz auf Methionin und seine Anwendung in der Papierchromatographie.** (Naturwiss. **44**, 114, 1957.)

Zur besseren Trennung vom Valin mit ähnlichen R_f-Werten wird mit der Mischung 1:1 aus 0,1% x-Naphthylamin in 10% HCl + 95% $NaNO_2$ besprüht.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

List, P. H. (Inst. f. Pharmazie d. Univ. Würzburg). **Über ein neues Gerät als Hilfsmittel zur Papierchromatographie.** (Naturwiss. **44**, 280–281, 1957.)

Die Extraktionskölbchen, deren Bau und Handhabung beschrieben werden, sollen die Auftragung genau bemessener Mengen der Substanzgemische sicherstellen. Daneben eignet sich die Vorrichtung zur Ermittlung geeigneter Lösungsmittel.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Ensgraber, A. (Hygiene-Inst. Marburg, Außenstelle Fulda). **Ein einfaches Hilfsmittel für die Vorsättigung chromatographischer Papiere.** (Naturwiss. **44**, 281, 1957.)

Bei Ersatz kostspieliger Kammern durch Ganzglas-Aquarien wird das Papier zur Vorsättigung mittels Flachmagneten über dem Laufmittel in der Schwebe gehalten, bis es mit der Dampfphase der Kammer ins Gleichgewicht gekommen ist. Dazu wird am oberen Rande des zylindrisch gerollten Papiers ein dünnes Eisenblech befestigt und der Flachmagnet auf die obere Abdeckplatte gelegt.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

b) Analyse

Barnabas, T. und J. (Dept. of Chemistry, Ahmednagar College, Ahmednagar, Indien). **Eine Bemerkung über die Trennung gesättigter Fettsäuren durch Kreis-Papierchromatographie.** (Naturwiss. **44**, 281–282, 1957.)

Die Papierscheiben werden dünn mit 15% Paraffinlösung in Benzol bedeckt. Als Lösungsmittel

werden Eisessig oder dieser in 5 oder 10% Benzol empfohlen. Die Fettsäuren werden in Äthyläther erhalten, als Sprühmittel dient 2% wäßrige Bleiazetatlösung. H. H. Pfeiffer (Bremen)

Benesch, R. und R. E. Benesch (The Marine Biolog. Lab. Woods Hole, Mass. USA). **Bestimmung von Sulfhydryl- und Disulfid-Gruppen durch acidimetrische Titration.** (Biochim., Biophys. Acta, **23**, 643–644, 1957.)

Das Proton der SH-Gruppe wird durch die Reaktion

$$RSH + JCH_2CONH_2 = RSCH_2CONH_2 + H^+ + J$$

in Anwesenheit eines bekannten Überschusses von NaOH freigesetzt. Der verbleibende Alkaliüberschuß wird mit HCl zurücktitriert. S–S-Gruppen löslicher und unlöslicher Disulfide, wie z. B. Glutathion und Cystin, können nach elektrolytischer Reduktion bestimmt werden.

Rolf Duden (Frankfurt a. M.)

Diekert, J. W. und R. Reiser (Department of Biochemistry and Nutrition, Texas Agricultural Experiment Station, Texas A & M College System, College Station, Texas, USA). **Papierchromatographie von Phosphatiden auf mit Kieselsäure imprägniertem Glasfaser-Filterpapier.** (J. Am. Oil Chem. Soc. **33**, 535–536, 1956.)

Mit Hilfe von kieselsäureimprägniertem Glasfaser-Filterpapier konnte eine in annehmbaren Grenzen reproduzierbare Methode zur Trennung von Lysolecithin, Sphingomyelin, Lecithin und Phosphatidyläthanolamin entwickelt werden. Als Lösungsmittel zur Entwicklung des Chromatogramms diente eine Mischung von Methanol und Äthyläther im Verhältnis 1:1. Eine Trennung von gesättigten und ungesättigten Komponenten im Lysolecithin oder Lecithin konnte nicht erreicht werden. Zur Lokalisierung der Flecken auf dem Chromatogramm diente heiße Schwefelsäure. Ihre Vorteile und Nachteile gegenüber anderen Reagentien werden erörtert. Eine Erhöhung des Methanolgehaltes im Lösungsmittel führte im Allgemeinen zu einem Anstieg des R_f-Wertes eines gegebenen Phosphatides.

G. Reske (Frankfurt a. M.)

Saidel, L. J. (Dept. of Biochem., The Chicago Med. School, Chicago 12, Ill., USA). **EineNinhydrin-Reaktion, die die Unterscheidung von N-terminalen Peptiden gegenüber anderen Peptiden gestattet.** (J. Biol. Chem. **224**, 445–451, 1957.)

Die Bildung von NH_3 aus Peptiden, Proteinen und analogen Verbindungen durch Ninhydrinbehandlung bei $p_H = 2{,}5$ wurde über verschiedene Zeiträume mittels einer Mikrodiffusionsmethode verfolgt. Gegenüber solchen Peptiden, die in N-terminaler Stellung andere Aminosäuren als Glyzin enthalten, wurden höchstens 0,07 Mol NH_3 innerhalb von 10 Minuten (bei Glyzin dagegen nahezu 1 Mol) freigesetzt. Die analytische Anwendung dieser Reaktion wird diskutiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Barnard, E. A. und J. F. Danielli (Zoology Dept., King's Coll., London, W.C. 2, England). **Eine zytochemische Reaktion auf Nukleoprotein.** (Nature **178**, 1450–1453, 1957.)

Über eine zytochemische Reaktion wird berichtet, die für Proteine spezifisch ist, wenn diese mit Nukleinsäuren kombiniert sind; sie versagt bei Gemischen aus Proteinen und Nukleinsäuren. Die Autoren vermuten deshalb, daß sie weniger die Indikation für die Anwesenheit einer bestimmten Substanz oder eine spezifische Gruppe bildet, als vielmehr anzeigt, in welchem Ausmaße ein bestimmter Bindungstypus vorliegt. Demnach würde durch die Reaktion eine Wechselwirkung zwischen Nukleinsäure und Protein festgestellt, die für die biologische Aktivität der Zelle wahrscheinlich von großer Wichtigkeit ist. Möglicherweise liefert ihre Untersuchung einen wesentlichen Beitrag für die Aufklärung der Zusammenhänge zwischen Proteinen und Nukleinsäuren hinsichtlich der genetischen Struktur der Zelle und der Proteinsynthese.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

7. Kunststoffe und Kautschuk

a) Polyplaste

Wennig, H. (Chemische Werke Hüls AG., Marl). **Kolloidchemische Systematik der Polymerisationsprozesse.** (Makromol. Chem. **22**, 81–102, 1957).

Es wird der Versuch unternommen, eine Klassifizierung der Polymerisationsprozesse nach kolloidchemischen Gesichtspunkten zu geben. Emulgator und Polymerisationsinitiator treten hierbei als wesentliche Ordnungsprinzipien in Erscheinung. Die bei der Polymerisation zur Anwendung kommenden Emulgatoren und Initiatoren bestimmen die kolloidchemischen Bedingungen, Emulgatoren und Initiatoren können öl-, wasser- oder unlöslich sein. Durch die Eigenschaften dieser Molekül-, Mizell- oder Phasenkolloide wird die Zahl der Phasen, in welchen die Polymerisationsprozesse ablaufen, diktiert. So treten deshalb die Phasen auch als weitere Gesichtspunkte auf. (Die hier ausgearbeitete Systematik dürfte sich als Grundlage für die Aufnahme von Polymerisationsreaktionen auf Lochkarten eignen. D. Ref.)

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Lundberg, J. L. und L. S. Nelson (Bell Telephone Labs., Inc., Murray Hill. N. J., USA.) **Hochintensive Blitzlichtbestrahlung von Polymeren.** (Nature **179**, 367–368, 1957).

Bei der Blitzlichteinwirkung ($9{,}6 \cdot 10^{19}$ Quanten in etwa 3 Millisekunden im Spektralbereich von 2000–4900 Å) auf feste Polymere, wie verschiedene Polyäthylene, Polystyrole, Polyäthylenterephthalat, Polyisobutylen, 6-10-Nylon, Polyvinylchlorid, Polytetrafluoräthylen, regenerierte Zellulose und Acetylzellulose wurden stets neben einer unbedeutenden homogenen Photolyse heftige heterogene Zersetzungen innerhalb der polymeren Präparate festgestellt. Letztere waren zudem vom Auftreten von Gasblasen und Verkohlungen innerhalb der Substanz begleitet. Man führt diese Erscheinungen nicht auf die chemischen Eigenschaften der Polymeren zurück, sondern auf das Vorkommen von Verunreinigungskernen (z. B. Ruß, Graphitpulver, Eisenoxyd, Eisen und Natriumfluoreszeinat usw.) in ihrer Masse. Der mögliche Reaktionsmechanismus bei Blitzlichteinwirkung wird diskutiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

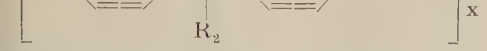
Shepherd, E. J. und J. A. Kitchener (Dept. of Chem., Imperial Coll. of Sci. and Technol., S. Kensington, London, England). **Untersuchungen eines vernetzten Polyäthylenimin-Ionenaustauschers.** (J. Chem. Soc. **1957**, 86–92.)

Die Herstellungsmethode für ein farbloses, nsparentes Anionenaustauscherharz auf Polyyleniminbasis wird angegeben. Die Reihenfolge der Affinität zu einer Anzahl Anionen wurde erttelt. Diese ist gleich derjenigen für die Abnahme Quellung in den Salzformen des Harzes, was zeigt, daß eine zunehmende Ionenassoziation rch van der Waals-Kräfte zwischen den ionen und den polymeren Ketten eintritt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Chessick, J. J., F. H. Healey und A. C. ttelmoyer (Surface Chemistry Laboratory, nigh University, Bethlehem, Penna.). **Unterchungen der Adsorption und Benetzungswärme Teflon.** (J. Phys. Chem. **10**, 1345–1347, 1956.)
Die Adsorptionsisothermen für Wasserdampf an lon wurden bei verschiedenen Temperaturen nessen, außerdem die Benetzungswärme und ndwinkel von Wasser an Teflon. Die Daten rden mit früher erhaltenen gleichartigen Werten graphitisierten Ruß (Graphon) verglichen. Aus Adsorptionsmessungen geht hervor, daß beim lon die hydrophilen Zentren an der Oberfläche lreicher sind und eine größere Adsorptionsrgie aufweisen als beim Graphon. Trotzdem ist lon im ganzen genommen stärker hydrophob als phon, was auf die verschiedene Art der hydroben Gruppen an beiden Festkörpern zurückührt wird. H. Lange (Düsseldorf)

Schnell, H. (Farbenfabriken Bayer A.G., Kre-l-Uerdingen). **Polycarbonate, eine Gruppe neuger thermoplastischer Kunststoffe. Herstellung Eigenschaften aromatischer Polyester der Kohsäure.** (Angew. Chem. **68**, 633–640, 1956.)
Aus 4,4′-Dioxy-Diphenyl-alkanen entstehen ch Einwirkung von Phosgen oder durch Umrung mit Kohlensäure-diestern Polykohlenreester der allgemeinen Formel



Die Herstellung und die Eigenschaften der Polybonate werden beschrieben.

A. Giller (Wiesbaden)

Fahy, E. F. (Department of Physics und M. A. cConaill, Department of Anatomy, University lege, Cork, Irland). **Optische Eigenschaften von lophan.** (Nature **178**, 1072–1073, 1956.)
Handelsübliches Zellophan verhält sich wie eine bwellenschicht. MacConaill benutzte es zur eugung von Farben in ungefärbten mikroskopien Schnitten entkalkter Zähne. Es wird anommen, daß die Oberflächenschicht des Zellonblättchens für diese Eigenschaft verantwortist. Die Autoren beabsichtigen, die Anwendbarder optischen Eigenschaften von Zellophan d „polythene") in der Histologie im Irish Jourof Medical Science zu beschreiben.

R. Duden (Frankfurt a. M.)

Baumann, H. (Frankenthal/Pfalz). **Weitere wicklungen auf dem Gebiete der Harnstoff-Formhyd-Schäume.** (Kunststoffe **47**, 256–259, 1957.)
Kunstharzschäume aus Harnstoff-Formaldehyd den in kleinen, transportablen Geräten erzeugt. Diese bestehen im wesentlichen aus 2 getrennten Druckbehältern, von denen einer die Harzlösung, der andere eine schaumbildende Lösung enthält. Durch Anschluß an eine Niederdruckleitung wird ein Schaum erzeugt, dem in einer Mischkammer die Harzlösung zufließt. Der Schaum tritt aus einem Kunststoffschlauch aus und kann sofort am Verwendungsort eingebracht werden. Verwendung für Isolierungen im Bergbau, zum Ausfüllen von Hohlräumen und Mauerschlitzen, durch die elektrische Kabel oder Gasleitungen führen; im Hausbau zur Wärme- und Schallisolierung. Die chemische Zusammensetzung des Kunstharzes und die technischen Eigenschaften des Schaumes entsprechen im wesentlichen dem von der BASF entwickelten Schaumstoff „Iporka".

Rolf Duden (Frankfurt a. M.)

b) Elastomere

Bartenev, G. M. und L. A. Višnickaja (Wissenschaftliches Forschungsinstitut der Gummiindustrie, Moskau). **Der Einfluß disperser Füllungen auf die Relaxationseigenschaften von Gummi.** (Kolloidnyj Ž. **18**, 135–144, 1956.)
Die Relaxation gefüllten Gummis besteht aus 3 Vorgängen: Ketten-, Füllstoff- und chemische Relaxation. Diese Vorgänge stehen in Beziehung zur Orientierung der Ketten sowie zur Umgruppierung und der Verschiebung von Segmenten der Kautschukmolküle, ferner zum Abreißen der Kautschukketten von Füllstoffteilchen mit anschließendem Verrutschen und Umgruppieren von Querbindungen und zu Kettenrissen. Die Kurzzeit-Relaxationskurven gehen offenbar schließlich in Gerade über. Die Kurven längerdauernder (2 Monate) Relaxation zeigen deutlich gerade Abschnitte. Die geraden Stücke der Relaxationskurven von Gummi mit inaktiver Füllung (Kreide) sind mit dem Ablauf langsamer chemischer Vorgänge verbunden und diejenigen von aktiv gefülltem (Ruß) Gummi außerdem mit der Zerstörung von Bindungen zwischen Kautschuk und Rußteilchen. Bei Gummi mit inaktiver Füllung führt der gewöhnlich zu beobachtende Relaxationsprozeß beim Übergang auf das gerade Stück zu einem Gleichgewicht bezüglich Ketten und Füllung. Die Relaxationszeit bei inaktiver Füllung ist von der gleichen Größenordnung wie die Relaxationszeit der Ketten und viel kleiner als die Zeit der chemischen Relaxation. Die Relaxationszeit aktiv gefüllten Gummis ist mit der Zeit der chemischen Relaxation vergleichbar. Bei kleinem Füllstoffgehalt geht die Umgruppierung der Füllstoffteilchen langsamer, bei großem schneller als die chemische Relaxation. Bei höherem Füllstoffgehalt verzögern sich die chemischen Abbauvorgänge. Die durch Extrapolieren der Langzeit-Relaxationskurven erhaltenen Zugkräfte hängen bei aktiven Füllstoffen von der Füllstoffmenge ab, bei inaktiven nicht. K. Bloss (Frankfurt a. M.)

Belorossova, A. G., M. I. Farberov und V. G. Epstejn (Jaroslaver Technologisches Institut, Jaroslavler Reifenwerke). **Alkylphenolaldehydharze als Klebverstärker synthetischer Kautschuke.** (Kolloidnyj Ž. **18**, 145–154, 1956.)
Die grundlegenden Strukturparameter der die Klebkraft von synthetischem Kautschuk erhöhenden Alkylphenolaldehydharzen werden erläutert. Die erhaltenen experimentellen Daten werden im Licht der augenblicklichen Vorstellungen über den

Klebemechanismus betrachtet. Es wird versucht, diese Vorstellungen zu verbreitern und zu detaillieren. K. Bloss (Frankfurt a. M.)

Barnard, D. (British Rubber Producers' Research Association, Welwyn Garden City, Herts, England). **Ozonabbau von Interpolymeren aus natürlichem Kautschuk und Methylmethacrylat bzw. Styrol.** (J. Polymer Sci. 22, 213–216, 1956.)

Es wird eine einfache Methode beschrieben, die es ermöglicht, die Kautschuk-Stammketten von Kautschuk-polymethylmethacrylat- und Kautschuk-polystyrol-Interpolymeren in kleinere Bruchstücke niedrigen Molekulargewichtes zu spalten. Von diesen Bruchstücken können die Seitenketten nach den üblichen Methoden abgetrennt und charakterisiert werden. Die Ozonisierung wird in Chloroformlösung in Gegenwart von Di-n-butylsulfid bei —25° C ausgeführt. Der Sulfidzusatz empfiehlt sich, um einen Abbau der Polymer-Seitenketten zu verhindern.

W. Krull (Berlin-Dahlem)

Ellis, B. und H. Pyszora (National College of Rubber Technology Northern Polytechnic Holloway, London, England). **Das Infrarotspektrum von Zinkstearat und die Vulkanisation von natürlichem Kautschuk.** (J. Polymer Sci. 22, 348–350, 1956.)

In einer kurzen Mitteilung wird festgestellt, daß bei der Vulkanisation von natürlichem Kautschuk in Gegenwart von Zinkoxyd und Stearinsäure die Intensität der Absorptionsbande bei 6,5 μ zunächst abnimmt, daß aber nach etwa 18 Stunden die Bande in ungefähr der gleichen Intensität wieder erscheint. Die Banden bei 6,5 und 7,1 μ werden dem Zinkstearat zugeordnet. Eine Mischung von Zinkstearat und Kautschuk (smoked sheet) zeigt bei erhöhten Temperaturen ebenfalls eine stärkere Intensitätsabnahme der Banden bei 6,5 und 7,1 μ. Die Beobachtungen zeigen, daß die Intensitätsabnahme nicht unbedingt spezifisch für die Reaktionen sein muß, die bei der Vulkanisation erfolgen. W. Krull (Berlin-Dahlem)

Mitzner, B. M. (Chemical Warfare Laboratories Army Chemical Center, Maryland, USA). **Eine Technik zur Aufnahme der Infrarot-Spektren von Gel-Kautschuk.** (J. Polymer Sci. 21, 323–324, 1956.)

Zur Aufnahme der UR-Spektren von unlöslichen Kautschuk-Gelen wird eine Präparierungsmethode beschrieben, die darauf beruht, daß das opake Gel unter Druck durchsichtig wird. Ein kleines Stück des zu untersuchenden Gels wird zwischen zwei Silberchloridplatten gebracht und gleichmäßig zusammengedrückt. Silberchlorid empfiehlt sich deshalb, weil es weicher als Kochsalz ist und nicht so leicht zerbricht. Zur Verhinderung einer evtl. Durchbiegung der AgCl-Platten wird die Probe zweckmäßig in einen dafür vorgesehenen Rahmen gebracht.

W. Krull (Berlin-Dahlem)

Sears, W. C. und W. W. Parkinson, jr. (Oak Ridge National Laboratory Oak Ridge, Tennessee). **Oxydation von Kautschuk und Plastikmaterialien nach Bestrahlung.** (J. Polymer Sci. 21, 325–326, 1956.)

Die Änderung der UR-Spektren von Kautschuk und einigen Kunststoffen durch radiochemische Bestrahlung wird beschrieben. 10^8 bis 10^{10} rad reichen aus, um bei den meisten Polymeren bleibende Veränderungen im UR-Spektrum hervorzurufen. Im Falle des Polystyrols wird festgestellt, daß noch 23 Tage nach beendeter Bestrahlung Oxydationsprodukte entstehen, wenn das Polymere der Lufteinwirkung ausgesetzt ist. Speziell steigt die Intensität der OH-Bande (3–400 cm^{-1}) und der CO-Bande (1700 cm^{-1}). Es wird angenommen, daß der Sauerstoff mit den bei der Bestrahlung gebildeten ungesättigten Bindungen oder langlebigen freien Radikalen reagiert.

W. Krull (Berlin-Dahlem)

Villars, D. S. (U. S. Naval Ordnance Test Station, China Lake, Calif.). **Studien über Ruß. III. Theorie des „gebundenen Kautschuk".** (J. Polymer Sci. 21, 257–271, 1956.)

Es wird eine Theorie entwickelt, die von der Hypothese ausgeht, daß gebundener Kautschuk ein Gel von Rußteilchen ist, deren Bindungsmittel aus längeren Polymermolekülen besteht. Die Wahrscheinlichkeit, daß ein Kautschukmolekül von i Segmenten an j Rußteilchen befestigt ist, wird berechnet. Aus dieser Wahrscheinlichkeit wird die Anzahl und das Gewicht der Moleküle berechnet, welche Rußteilchen verbinden. Nach der entwickelten Theorie gibt es Ladungen, unterhalb derer kein gebundener Kautschuk mehr entsteht, d. h. der Ruß gelangt beim Extrahieren in den Extrakt. Ferner wird eine Beziehung zwischen der gesamten Rußoberfläche und der Menge an gebundenem Kautschuk entwickelt, desgleichen wird auch eine Beziehung zwischen dem Molekulargewicht des zurückbleibenden gelösten Kautschuks und dem anfangs gegenwärtigen Kautschuk angegeben. Die oft beobachtete bevorzugte Adsorption höhermolekularer Polymermolekeln durch Ruß kann ebenfalls durch die Theorie erklärt werden.

W. Krull (Berlin-Dahlem)

Lorenz, O. und E. Echte (Kautschukinstitut an der Technischen Hochschule Hannover). **Zur Kenntnis der Vulkanisation hochelastischer Polymerisate. 11. Mitt. Über die Vulkanisation des Naturkautschuks durch Schwefel in Gegenwart von Mercaptobenzothiazol.** (Kautschuk und Gummi 10, WT, 23–30, 1957.)

Die Kinetik der durch Mercaptobenzothiazol beschleunigten Schwefel-Vulkanisation des Naturkautschuks wird untersucht. Der Gehalt an ungebundenem Schwefel nimmt nach der ersten Ordnung ab, und die Aktivierungsenergie beträgt 30,5 kcal/Mol. Ersetzt man Mercaptobenzothiazol durch Zinkbenzothiazolylmercaptid, so erhält man die gleichen Ergebnisse; beide Verbindungen haben also die gleiche Wirkung. Die Vernetzungsreaktion (reziproke Quellung) verläuft ebenfalls nach der ersten Ordnung mit der gleichen Geschwindigkeit wie die Schwefelabnahme. Beide Geschwindigkeitskonstanten sind von der Menge des zugesetzten Beschleunigers abhängig. Es kann ferner gezeigt werden, daß das im Vulkanisationsgemisch enthaltene Zinkoxyd einen wesentlichen Einfluß auf die Konstitution der gebildeten Vernetzungsstellen hat. W. Krull (Berlin-Dahlem)

Schlicht, R. **Hypalon - Grundlagen und Anwendung.** (Kautschuk und Gummi 10, WT 66–74, 1957.)

Eine zusammenfassende Übersicht über die Herstellung, Verarbeitung und Anwendung von Hypalon 20, einem Elastomeren auf Polyäthylenbasis, bei dem jede 7. CH_2-Gruppe durch eine CHCl-Gruppe ersetzt ist. Außerdem entfällt auf je

Methylgruppen eine $CHSO_2Cl$-Gruppe, und die ttenlänge liegt bei 1500. Die Vulkanisation (Verzung) erfolgt durch Reaktion der SO_2Cl-Gruppen gewissen Metalloxyden, z. B. Zinkoxyd. Die sammensetzung und Herstellung der Vulkaniionsmischungen wird erläutert; das Mischen auf Walze oder im Kneter erfolgt bei 80° C in vertnismäßig kurzen Zeiten, da Hypalon nicht abaut zu werden braucht. Die Hypalon-Mischun- können nach den gebräuchlichen Methoden zu stischen Erzeugnissen verarbeitet werden; kadriert, gespritzt oder geformt. Die Vulkanisation olgt in Heißluft bei 120–138° C. Von den Eigenaften der Vulkanisate sind die Stabilität und Haltbarkeit besonders gut. Bei hohen Tempeuren werden gute Werte für Abriebwiderstand, gefestigkeit, Ozonbeständigkeit und Wetterigkeit erhalten. Auch unter schwersten Bedingen behält Hypalon seine Eigenschaften. Verndet wird Hypalon für Lacküberzüge, Filmstellung (teilweise mit Harzen kombiniert) und Herstellung von Form- und Spritzartikeln.

W. Krull (Berlin-Dahlem)

Scheele, W. und H. E. Toussaint (Kauukinstitut der Technischen Hochschule Hanno). **Zur Kenntnis der Vulkanisation hochelastier Polymerisate. 12. Mitt. Die Vulkanisation von bunan durch Thiurammonosulfid und Schwefel** (Kautschuk und Gummi **10**, WT 51–57, 1957.)

Die Kinetik der Vulkanisation von Perbunan 8 durch Tetramethylthiurammonosulfid und wefel wird studiert. Wie bei der Vulkanisation ch Thiuramdisulfide ist der Grenzwert der Dicarbaminat-Bildung von der Temperatur prakh unabhängig und beträgt 66 Mol% des vorgten Thiurammonosulfides. Die Dithiocarbnatbildung verläuft nach den Gesetzen einer ktion erster Ordnung, und die Geschwindigskonstanten sind praktisch gleich denen, die bei Perbunan-Vulkanisation durch Tetramethylramidsulfid gefunden wurden. Auch die entechenden Aktivierungsenergien weichen nur unentlich voneinander ab und sind annähernd ch der Aktivierungsenergie der Dithiocarbnatbildung bei der Vulkanisation von Naturtschuk durch Thiurammonosulfid und Schwefel. Ergebnisse werden eingehend diskutiert.

W. Krull (Berlin-Dahlem)

Luttropp, H. (Schkopau). **Beitrag zur Thermokanisation von Buna.** (Kautschuk und Gummi WT 31–39, 1957.)

Es wird gezeigt, daß sich Synthesekautschuke Gegensatz zum Naturkautschuk auch ohne Zu von Schwefel und Vulkanisationsbeschleuni lediglich durch Wärmebehandlung zu Weichmi vulkanisieren lassen. Insbesondere trifft zu für Butadien/Styrol- und Butadien/Acryl-l-Mischpolymerisate sowie für das Butadienkpolymerisat. Es wird gefunden, daß eine peratur von 195° C für die Thermovulkanisageeignet ist, und daß die Vulkanisation durch tz von Aktivruß beschleunigt wird. Die eißfähigkeit und die Zermürbungsbeständigder Thermovulkanisate sind etwas geringer als der Normalvulkanisate. Dagegen haben die rmovulkanisate günstigere Abriebeigenschafbesseres elastisches Verhalten und eine erhöhte rungsbeständigkeit bei statischer und dynaher Beanspruchung.

W. Krull (Berlin-Dahlem)

8. Textilien und Faserstoffe

a) Natürliche Faserstoffe

Gilfillan, E. S. und L. Linden (Warwick Mills, Boston, Mass.) **Einige Wirkungen von Kernstrahlungen bei Baumwollgarn.** (Text. Res. J. **27**, 87–92, 1957).

Baumwollgarn wurde in einer Schichtdicke von 1,5 mm einer Elektronenstrahlung ausgesetzt, die durch Beschleunigung von mittels Van de Graaff-Generator erzeugten Elektronen erhalten worden war ($4{,}7 \cdot 10^6$ r). Die Proben befanden sich z. T. in evakuierten Glaszylindern, die im Fall von Pyrexglas zur Vermeidung eines elektrischen Durchschlags mit einer Elektrode versehen sein mußten. Durch die Bestrahlung wird die Reißfestigkeit erniedrigt, die Affinität zu basischen Farbstoffen erhöht und diejenige zu sauren erniedrigt. Es entsteht Oxyzellulose mit saurem Charakter und vermutlich ein Zelluloseperoxyd. Die Gegenwart von Wasser oder Luftsauerstoff hat auf die Festigkeitsabnahme höchstens einen unbedeutenden Einfluß.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Frick, J. W., W. A. Reeves und J. D. Guthrie (Southern Regional Research Laboratory, New Orleans, La.). **Chemische Veredlung von Baumwolle mittels aktivierter olefinischer Verbindungen.** (Text. Res. J. **27**, 92–99, 1957).

Es wurden eine Reihe von Verbindungen, die dem Akrylnitril darin gleichen, daß sie neben einer (oder mehreren) Doppelbindungen noch elektronegative Gruppen besitzen, darauf geprüft, ob sie ähnlich wie Akrylnitril Zellulose zu veredeln imstande sind. Von den wasserlöslichen Verbindungen setzte sich Akrylamid mit Zellulose um, in geringerem Umfang auch N,N′-Methylen-bis-acrylamid, Acrylsäure, Maleinsäure, Itaconsäure und Crotonsäure, dagegen nicht Fumarsäurenitril. Von den wasserunlöslichen erwiesen sich nur Acrylsäuremethylester und Crotonaldehyd in beschränktem Umfang als brauchbar, nicht dagegen Methacrylsäuremethylester, Mesityloxyd, Itaconsäure-dimethyl- und -diäthylester, N-Tertiärbutylacrylamid, α-Cyan-Zimtsäureäthylester und m-Nitrozimtsäureester. Der Eintritt einer Reaktion wurde teils an Hand der Gewichtszunahme, teils an Hand der Änderung in der Anfärbbarkeit durch Methylenblau geprüft. A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Vink, H. (Inst. of Phys. Chem., Univ. of Uppsala, Schweden). **Untersuchungen an Zellulose in Kupfer-Äthylendiaminlösungen.** (Ark. Kemi **11**, 29–39, 1957).

Kupferäthylendiaminlösungen von Zellulose können mit Wasser verdünnt werden, ohne daß die Zellulose gefällt wird. Solche Lösungen sind ziemlich stabil und eignen sich zu physikalisch-chemischen Messungen an Zellulose. Viskosität, Sedimentation, Diffusion und Dialyse wurden untersucht. Das Molekulargewicht der Zellulose wurde in der Ultrazentrifuge bestimmt. Es stimmt überein mit dem aus Viskositätsdaten unter Verwendung der modifizierten Staudinger-Gleichung und Literaturkonstanten berechneten Wert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Houff, Wm. H., C. J. Wills und R. H. Beaumont (F. C. Huyck & Sons, Kenwood Mills, Reusselaer, N. Y., USA). **Chemische Wollschädigung. II. Teil, Wirkungen alkalischer Lösungen.** (Text. Res. J. **27**, 196–199, 1957.)

Wäßrige Alkalien führen bei 25° C innerhalb von 24 Stunden bis hinauf zu p_H-Werten von 10 (einschließlich) weder zu einer erheblichen Schädigung der Reißfestigkeit und Bruchdehnung noch zu einer Umwandlung von Cystin in Lanthionin (nach papierchromatographischen Untersuchungen). Oberhalb der genannten p_H-Werte finden beide Vorgänge statt und entsprechen einander. In kochendem Wasser findet dagegen bereits bei einem p_H-Wert von 4,5 sowohl eine starke Schädigung der textilmechanischen Eigenschaften wie auch eine erhebliche Cystin-Lanthionin-Umwandlung statt.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Crewther, W. G. und Dowling, L. M. (Biochemistry Unit, Wool Textile Research Laboratory, Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation, 343 Royal Parade, Parkville N. 2, Australia). **Wirkung von Elektrolyten auf die Superkontraktion von Wollfasern.** (Nature 178, 544–545, 1956.)

Superkontraktion, die bei Behandlung von Wollfasern mit heißem Dampf eintritt, kann auch durch Reagentien bewirkt werden, die Disulfid-Brücken sprengen, ferner durch gewisse andere Chemikalien (Phenole usw.) und durch Lithium-Salze. Diese Erscheinung ist auf die Zerstörung von S-S- oder Wasserstoff-Brücken zurückgeführt worden. Auf Grund systematischer Untersuchungen der Superkontraktion von Wollfasern in Elektrolytlösungen vermuten die Verfasser, daß die primäre Reaktion jedoch in einer Reaktion besteht, die der Denaturierung löslicher Proteine analog ist. Die Ursache der Superkontraktion in Elektrolytlösungen dürfte letzten Endes in der Veränderung der Ladungsverteilung auf den Proteinen liegen.

R. Duden (Frankfurt a. M.)

b) Synthetische Faserstoffe

Schurz, J. (Inst. f. physik. Chemie d. Univ. Graz). **Zur Rheologie des Spinnvorganges.** (Naturwiss. 44, 304, 1957.)

In Kolloid-Z. 138, 149 (1954) mitgeteilte Messungen der Fließkurve einer Viskose dürften die Vermutung stützen, daß das Fadenziehen von Umstätters „differentieller Viskosität" $\eta_d = d\tau/dD$ abhängt (hierin: τ die Schubspannung, D das mittlere Geschwindigkeitsgefälle).

H. H. Pfeiffer (Bremen)

c) Textilveredlung

Weatherburn, A. S. und C. H. Bayley (Textile Research Section, National Research Council, Ottawa, Canada). **Die Anschmutzungscharakteristik von Textilfasern. II. Teil. Der Einfluß der Geometrie der Faser auf die Schmutzzurückhaltung.** (Text. Res. J. 27, 199–208, 1957.)

Vorausgesetzt, daß es sich um Fasern aus gleichem Rohstoff handelt, halten Fasern mit gelapptem Querschnitt mehr Schmutz auf ihrer Oberfläche fest als Fasern mit kreisrundem Querschnitt und Fasern mit geringem Durchmesser verhältnismäßig mehr als dicke Fasern; d. h. die Schmutzaufnahme ist eine lineare Funktion der Oberfläche; die Neigung der diesen Zusammenhang darstellenden Geraden hängt von der Art des Faserrohstoffs ab. Die Einflüsse der elektrostatischen Aufladung lassen sich nicht klar überblicken. Die Messung des Schmutzgehaltes erfolgte jeweils nach Auflösung der Fasern in der dadurch entstandenen Suspension.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

13. Wasser und Abwasser

Gessner, Fr. (Botan. Inst. d. Univ. München). **Die Beziehungen zwischen p_H und elektrolytischem Leitvermögen in den Gewässern des Rio-Negro-Gebietes.** (Naturwiss. 44, 258–259, 1957.)

Unter Verwendung einer Glaselektrode für die p_H-Werte und einer neuen Spezialelektrode für das Leitvermögen wird an den extrem elektrolytarmen Gewässern die Gegenläufigkeit beider Faktoren festgestellt. Zur Deutung des Ausbleibens von p_H-Änderungen wird für die Herkunft der H^+ auf den Kationenaustausch an den festen, unlöslichen Bodenteilchen hingewiesen.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

14. Keramik, Ton, Zement, Glas, anorganische Farbstoffe

Smirnova, A. M., N. G. Zajceva und P. A. Rebinder (Institut für Physikalische Chemie der Akademie der Wissenschaften, Moskau). **Untersuchung der spezifischen Oberfläche einzelner Bindemittel, Zementmineralien, und ihrer Änderungen in wäßrigem Medium mit Hilfe radioaktiver Indikatoren.** (Kolloidnyj Ž. 18, 93–100, 1956.)

Es wurde ein Verfahren zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Bindemitteln beim Hydratationsvorgang unter Verwendung radioaktiver Indikatoren ausgearbeitet. Im Verlauf der Hydratation des Trikalziumaluminates tritt eine freiwillige Dispersion ein. Infolgesessen erreicht die Oberfläche ein Maximum; sie vergrößert sich auf rund das Zehnfache. Danach beginnt ein rascher Kristallisationsvorgang zu überwiegen, der sich in einer Teilchenvergrößerung, d. h. in einer verringerten spezifischen Oberfläche, äußert. Bei der Hydratation des Trikalziumaluminates findet sowohl ein Austausch der Ca-Ionen als auch eine Adsorption von Kalziumchlorid statt. Auf der nicht hydratisierten wie auf der vollständig hydratisierten Oberfläche vollzieht sich jedoch nur ein Ionenaustausch; Kalziumchloridadsorption fehlt.

K. Bloss (Frankfurt a. M.)

Schwiete, H. (Aachen). **Theoretische und praktische Probleme der Bentonit-Forschung.** (Gießerei 44, 165, 1957.) (9½ S.)

Über die Tonminerale, ihre Einteilung, den strukturellen Aufbau und die chemische Zusammensetzung wird ein Überblick gegeben, wobei besonders die Fragen des Kationenaustausches und des Quellvermögens behandelt werden.

Bei der Erläuterung der speziellen Untersuchungsverfahren für Bentonite werden zunächst die Möglichkeiten und Schwierigkeiten der röntgenographischen Mineralgehaltsbestimmung nach der Zählrohrmethode erörtert und an praktischen Beispielen erläutert. Es wird gezeigt, daß man mittels Röntgenanalyse die Akzessorien in Bentoniten mit großer Genauigkeit quantitativ bestimmen und darüber hinaus Richtwerte für die Anteile der Tonminerale angeben kann. Die dann besprochenen thermochemischen Methoden, insbesondere die dynamische Differenzkalorimetrie, können für quantitative Aussagen nur beschränkt herangezogen werden. Jedoch kann mit ihrer Hilfe die Gleichmäßigkeit verschiedener Bentonitlieferungen beurteilt werden, wie an einigen Beispielen gezeigt wird.

Das auf Grund röntgenographischer Untersuchungen beobachtete Verhalten des Montmorillo-

ts beim Erhitzen (bis 1200°) wird beschrieben
id dabei besonders auf die beobachteten Phasen-
ubildungen hingewiesen.
Abschließend werden keramische Methoden zur
ntonituntersuchung erläutert (Bestimmung des
uellvermögens, Enslin-Wert, Absetzprobe). In
esem Zusammenhang wird über neuere Unter-
chungen berichtet, die sich mit dem Quellvermö-
n und der Kationenbelegung befassen. Dabei
geben sich deutliche Unterschiede im Verhalten
r natürlichen Natrium- und Kalzium- sowie der
tivierten Natriumbentonite.
F. Peters (Hagen/W.)

Hübscher, M. (Zentrallab. d. Glasind., Ilme-
au). **Die Verwendung von dünnen Glasfasern in der
echnik.** (Die Technik **12**, 27–32, 1957.)
Die Glasfasern kann man in drei große Gruppen
nteilen:
Grobglasfaser, 20 bis 30 μ
textile Glasfaser, 5 bis 12 μ
superfeine Glasfaser, unter 3 μ
In der Abhandlung werden nur die beiden letz-
n Gruppen behandelt. Besprochen werden ver-
hiedene Verfahren zur Herstellung, wie z. B. das
üsenziehverfahren, das Düsenblasverfahren und
s Stabziehverfahren für Glasseide. Weiterhin
rd eingegangen auf die Anwendung in der Elek-
otechnik, auf glasfaserverstärkte Kunststoffe,
asfaser als Schmiermittel, Glasfaserpapiere, Glas-
serfilter, Quarzfasern sowie einige weitere An-
endungsmöglichkeiten.
F. Peters (Hagen/W.)

15. Metallforschung

Grubitsch, H. (Inst. für anorg.-chemische
echnologie und analytische Chemie der T. H.
raz). **Chemische und elektrochemische Korrosion.**
. Metallkde. **47**, 184, 1956.) (7 S.)
Einleitend werden die verschiedenen Definitio-
n für elektrochemische und chemische Korrosions-
scheinungen besprochen. Als Primärvorgang der
orrosion wird die Adsorption von Ionen bzw.
olekeln nachgewiesen. Es wird festgestellt, daß
ie van der Waalssche Adsorption der elektro-
emischen Theorie der Korrosion nicht wider-
richt. Eine aktivierte Adsorption führt dagegen
einer rein chemischen (topochemischen) Korro-
n. Die Korrosionsgeschwindigkeit wird durch
ffusionsvorgänge, Adsorptionsvorgänge oder
rch die eigentlichen Phasengrenzreaktionen be-
mmt. Für diese verschiedenen Typen der Korro-
nsvorgänge werden Beispiele gegeben.
Neben elektrochemischen Korrosionsvorgängen
ten im wässerigen Milieu öfters auch rein chemi-
ie Vorgänge auf, wie z. B. die Auflösung der
kalimetalle in Wasser.
F. Peters (Hagen/W.)

Drechsler, M. (Fritz-Haber-Institut der Max-
nck-Gesellschaft, Berlin-Dahlem). **Schrauben-
rsetzungen und Feldverdampfung von Metall-
nkristall-Spitzen in Feldemissionsmikroskopen.**
Metallkde. **47**, 304, 1956.) (3 S.)
An der Oberfläche von Metallen beobachtet man
Feldionenmikroskopen während einer Feldver-
mpfung spiralartige Stufen, die als Zeichen von
raubenversetzungen gedeutet werden. Über den
ysikalischen Mechanismus der Feldverdampfung
ie über Anzahl, Orientierung und Beseitigung
n Schraubenversetzungen werden Einzelheiten
geteilt. F. Peters (Hagen/W.)

Votava, E. (European Research Associates,
Brüssel/Belgien). **Der Abbau von Kristalloberflächen durch Verdampfung und seine Beziehung zur Struktur der Korngrenzen.** (Z. Metallkde. **47**, 309, 1956.) (2¾ S.)
Der Aufbau des Zwischengitters einer Metall-korngrenze mit 5 Freiheitsgraden kann sowohl durch Stufenversetzungen als auch durch Schraubenversetzungen beschrieben werden. Frühere experimentelle Arbeiten konnten zwar die Richtigkeit dieser Theorie bestätigen, jedoch keinen direkten Nachweis für die Anwesenheit von Schraubenversetzungen in Korngrenzen erbringen.
Bei der Untersuchung des Verdampfungsprozesses auf Natriumchlorid-Kristallspaltflächen wurden nun charakteristische Stufenstrukturen entlang von Kleinwinkelkorngrenzen gefunden, für die nur Schraubenversetzungen verantwortlich sein können. Auch bei der Untersuchung der reinen Spaltfläche von Natriumchloridkristallen konnte an charakteristischen Strukturen entlang von Korngrenzen die Anwesenheit von Schraubenversetzungen nachgewiesen werden.
Weiterhin wurde gezeigt, daß auch die Schraubenversetzungen außerhalb der Korngrenzen durch den Verdampfungsprozeß entwickelt werden. Die Sichtbarmachung dieser monomolekularen Verdampfungsspiralen erfolgt durch den natürlichen Korrosionsprozeß in der feuchten Laboratoriumsluft. F. Peters (Hagen/W.)

Brüche, E. und H. Poppa (Physikalisches Laboratorium Mosbach). **Einige Hinweise auf die Anwendung des Elektronenmikroskopes in der Metallkunde.** (Metall **10**, 415, 1956.) (4 S.)
Es sind weniger die extremen Vergrößerungen, die das Elektronenmikroskop für metallkundliche Untersuchungen nützlich machen, sondern die erheblich größere Bild- und Tiefenschärfe auch schon im Bereich lichtmikroskopischer Vergrößerungen. An Hand von Beispielen, die die Gebiete der Mikrostruktur der Metalle erfassen, wie Gleitlinien, Korngrenzen, Abbauebenen, Oberflächenrauhigkeit, werden die Vorteile von elektronenmikroskopischen Untersuchungen dargelegt.
F. Peters (Hagen/W.)

Machu, W. und Ragheb, A. (Chemisches Institut der Faculty of Science, Cairo-University, Ägypten). **Über den Mechanismus der elektrolytischen und chemischen Polierens von Metallen, insbesondere des Nickels.** (Z. Metallkde. **47**, 176, 1956.) (8 S.)
Untersucht wurde das anodische Verhalten des Nickels in elektrolytischen Polierbädern. Hierbei wurde gefunden, daß während des Poliervorganges auf der Nickeloberfläche eine Oxydschicht ausgebildet wird, deren Porosität in der Hauptsache von der angewendeten Stromdichte abhängt. Tritt am Nickel kein Polieren, sondern Ätzen auf, besitzt die Deckschicht gleichzeitig eine größere Porosität. Poliert wird die Oberfläche nur beim Minimum der Porosität. Die Passivierungsgesetze von Müller-Machu werden bestätigt. Das Nickel geht während des Polierens mit höherer Wertigkeit im passiven Zustand in Lösung. Die Sauerstoffentwicklung steigt hierbei mit zunehmender Stromdichte an. Die Porosität der Deckschicht bewirkt, daß das Nickel mit 60–98%iger Stromausbeute in Lösung geht. Die schnellere Abtragung der Spitzen der Oberflächenrauhigkeiten kommt dadurch zustande, daß die Porosität der Oxydschicht an den Spitzen größer als in den Tälern ist. Die dann an den Spit-

zen herrschende höhere effektive Stromdichte führt zu ihrer bevorzugten Auflösung. Bei Vermeidung der Rauhtiefen geht auch die Porosität an den Spitzen zurück, so daß schließlich eine gleichmäßigere Abtragung und endlich eine glatte und glänzende Oberfläche erhalten wird.

F. Peters (Hagen/W.)

Zeerleder, A. v. (Zürich). **Entwicklung und Stand von Sinteraluminium.** (Z. Metallkde. **46**, 809, 1955.) (3½ S.)

Über die Entwicklung des S.A.P.-Sinteraluminiumpulvers und seine heutigen Verwendungsmöglichkeiten wird ein kurzer Überblick gegeben. Die physikalischen Eigenschaften von S.A.P. liegen zwischen denen von Reinaluminium und von vollvergüteten Aluminium-Kupfer-Nickel-Legierungen.

F. Peters (Hagen/W.)

16. Schmiermittel und Brennstoffe

Gisser, H., J. Messina und J. Snead (Pitman-Dunn Laboratories, Frankford Arsenal, Philadelphia 37, Pa., USA). **Hydroxyarylstearinsäuren als Oxydations- und Rostinhibitoren in Schmiermitteln.** (Ind. Eng. Chem. **48**, 2001–2004, 1956.)

Hydroxyarylstearinsäuren, besonders die Hydroxyphenylstearinsäure erweist sich als besonders wirksam für die gleichzeitige Inhibierung gegen Oxydation durch trockene Luft und gegen Rosten.

H. Lange (Düsseldorf)

17. Anstriche, Lacke, Harze, Wachse

Gurevič, Ja. M. (Staatliches Forschungs- und Planungsinstitut des Ministeriums für die Chemische Industrie, Moskau). **Stabilisierung von Farbstoffsuspensionen durch Detergentien.** (Kolloidnyj Ž. **18**, 158–162, 1956.)

Die Beständigkeit zweier bezüglich ihrer polaren bzw. unpolaren aktiven Zentren verschiedener anorganischer Farbstoffgruppen wurde in drei Medien unterschiedlicher Polarität in Anwesenheit zweier Detergentien mit verschiedener Anzahl polarer Gruppen im Molekül untersucht. Die erhaltenen Daten führen zwingend zu der Annahme, daß die Moleküle mit großer Gruppenzahl die aktiven Zentren der festen Oberfläche nur zum Teil besetzen, während ein anderer Teil der Gruppen frei bleibt und die Fähigkeit zur zwischenmolekularen Wechselwirkung mit den Molekeln des Dispersionsmittels aufrechterhält. Das gilt für polare wie für unpolare Gruppen. Eine Vorstellung über die Desorptionswirkung von Dispersionsmitteln als Funktion der Verwandtschaft der Dispersionsmittelmoleküle mit den Molekülgruppen der Detergentien, womit diese sich an die Oberfläche des Festkörpers anheften, wird entwickelt. Je größer diese Verwandtschaft ist, um so stärker ist die Desorptionsfähigkeit des Mittels ausgeprägt. An polaren aktiven Zentren reiche Farbkörper ergeben in Butanol aggregationsunbeständige. Medien: Lackbenzin, Butanol und Wasser + Aceton 70:30; Detergentien: Oleinsäure und Emulgator VNIIŽ; Pigmente: Ocker, Umbra, Siena, Zinkoxyd, Titandioxyd, rotes Eisenoxyd, Lithopone u. a.

K. Bloss (Frankfurt a. M.)

20. Sonstiges

Noskov, S. K. und N. V. Mikhajlov (Wissenschaftl. Bundesforschungsinst. f. d. Bauwesen, Moskau). **Der Einfluß der Vibration auf die strukturmechanischen Eigenschaften von Asphaltbeton als thixotropem Kolloidsystem.** (Kolloidnyj Ž. **18**, 461–467, 1956.)

Ein Vibroplastometer und ein Verfahren zur Bestimmung strukturmechanischer Eigenschaften werden beschrieben, wie man hochviskose Systeme durch Vibrieren untersuchen kann. Solche Untersuchungen haben große Bedeutung bei der Untersuchung der Parameter des Vibrierens zur Verdichtung strukturierter Systeme. Das Vibrieren hochviskoser strukturierter Systeme läßt die Fließgrenze verschwinden und setzt die Zähigkeit stark herab, wodurch das System die Eigenschaften einer echten Flüssigkeit bekommt. Unterbricht man das Vibrieren, so stellt sich die Fließgrenze des Systems thixotrop wieder her und wächst, wenn die Körner des festen Gerüstes dichter gepackt sind. Als objektives Charakteristikum der strukturmechanischen Eigenschaften der vibrierten Asphaltbetonmischung erweist sich die maximale Viskosität. Die Wirksamkeit des Vibrierens folgt etwa der relativen Viskositätserniedrigung des Systems. Als die wirksamsten Parameter des Vibrierens hochviskoser Systeme erweisen sich Frequenz und Amplitude. Eine Frequenz von 6300 Schwingungen pro Minute von 0,25 mm Amplitude setzt die Viskosität von Sand-Asphalt-Beton sicher um das mehr als 200fache herab. Außerdem hängt die Wirksamkeit des Vibrierens hochviskoser Systeme von der Anfangsviskosität des vibrierten Systems sowie von der Größe und Anzahl der Körner ab, woraus sie besteht.

K. Bloss (Frankfurt a. M.)

Berichtigung

zur Arbeit

Modellversuche zur kontinuierlichen und diskontinuierlichen Kleinwinkelstreuung

Von R. Hosemann und D. Joerchel (Berlin-Dahlem)

Kolloid-Z. **152**, 49 (1957)

Auf Seite 52, linke Spalte, 5. Zeile von unten, muß die zweite Formel lauten:

$$\bar{x} = \frac{0{,}96}{u_m} \cdot \frac{9{,}6 - 2k}{\sqrt{7{,}5 - k}}.$$

Berichtigung

zur Arbeit

Über eine Möglichkeit zur hypothesenfreien Analyse achsialsymmetrischer Faserstoffdiagramme

Von R. Bonart (Berlin-Dahlem)

Kolloid-Z. **152**, 57 (1957)

Die Abbildungen 3c und 3d wurden miteinander vertauscht.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Für Originalarbeiten Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn und für Referate und Berichte Prof. Dr. Joachim Stauff, Frankfurt/M.
Anzeigenverwaltung: Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West, Georg-Speyer-Straße 76
Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35
Satz und Druck: Ifi-Druck, Werk- und Kunstdruck-GmbH., Mainz

NEUERSCHEINUNGEN

Physik

Einführung in die Mikrowellenphysik

Von Prof. Dr. **Gerhard Klages** (Mainz)

(*Wissenschaftliche Forschungsberichte, Band 64*)

XI, 279 Seiten mit 135 Abb. 1956. Brosch. DM 29,—, Ganzln. DM 31,—.

Temperaturstrahlung

Von Dr. **Werner Pepperhoff** (Duisburg)

(*Wissenschaftliche Forschungsberichte, Band 65*)

XI, 281 Seiten mit 166 Abb. 1956. Brosch. DM 39,50

Physik/Chemie

Einführung in die Ultrarotspektroskopie

Von Dr. **Werner Brügel** (Ludwigshafen)

(*Wissenschaftliche Forschungsberichte, Band 62*)

2. neubearbeitete Auflage

XII, 404 Seiten mit 166 Abb. 1957. Brosch. DM 49,—, Ganzln. DM 52,—

Physikalische Chemie

Diffusion – Methoden der Messung und Auswertung

Von Prof. Dr. **Wilhelm Jost** (Göttingen)

(*Fortschritte der physikalischen Chemie, Band 1*)

X, 177 Seiten mit 57 Abb. 1957. Kart. DM 25,—

Ausgewählte moderne Trennverfahren zur Reinigung organischer Substanzen

Von Dr. **H. Röck** (Trostberg, Obb.)

(*Fortschritte der physikalischen Chemie, Band 2*)

Etwa VIII, 164 Seiten mit 113 Abb. 1957. Kart. etwa DM 25,—

Biochemie

Biochemie der Ernährung

Von Prof. Dr. Dr. **Konrad Lang** (Mainz)

(*Beiträge zur Ernährungswissenschaft, Band 1*)

Etwa XVI, 380 Seiten mit 9 Abb. 1957. Ganzln. etwa DM 38,—

Mathematik

Einführung in die Vektorrechnung

Von Prof. Dr. **Hugo Sirk** (Wien)

Etwa VIII, 128 Seiten mit etwa 60 Abb. 1957. Ganzln. etwa DM 18,—

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

WSD IN STACKS
SEP 3 1957

Mitarbeiter-Bedingungen:

Manuskript von **Originalbeiträgen** und **wissenschaftlichen Kurzberichten** sind zu senden an:
Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn, Calvinstr. 14.
Berichte, Sammelreferate und **Referate** an:
Prof. Dr. J. Stauff, Bad Soden (Taunus), Waldstr. 25a.
Patentberichte an:
Prof. Dr. Dr. J. Reitstötter, München 15, Pettenkoferstr. 21.
Rezensionsexemplare und **sonstige redaktionelle und geschäftliche Mitteilungen** an:
Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35.

Der Eingang der Manuskripte wird umgehend bestätigt. Ihr Inhalt muß — außer im Fall der Berichte — unveröffentlicht sein. Die Verantwortung für den Inhalt tragen die Autoren selbst.
Eine Honorierung findet nicht statt, außer bei angeforderten Sammelreferaten und Tagungsberichten.
75 Sonderdrucke erhalten die Autoren frei, weitere Exemplare auf ausdrücklichen Wunsch gegen Berechnung.
Die Manuskripte müssen leserlich und einseitig mit Schreibmaschine abgefaßt sein. In Fällen, bei denen zur Vermeidung langer Korrekturfristen (Übersee) die Korrektur von der Redaktion erledigt werden soll, ist zweckmäßigerweise das Manuskript im Doppel einzusenden. Eine kurze Zusammenfassung ist anzufügen. Abbildungen sind mit Legenden zu versehen und als klischierfähige Zeichnungen einzureichen, in denen die Beschriftung mit weichem Bleistift eingetragen ist. Formeln bitte deutlich schreiben, insbesondere griechische Buchstaben und Indices. Die Zahl der Abbildungen und Tabellen ist auf das unbedingt Notwendige zu beschränken.
Nicht diesen Bedingungen entsprechende Manuskripte werden zurückgesandt.
Für Literaturangaben gelten die üblichen Regeln. Literaturverzeichnis ist am Schluß zusammenzufassen.
Wissenschaftliche Kurzberichte (Umfang bis zu 2 Schreibmaschinenseiten) erscheinen im allgemeinen innerhalb eines Monats.
Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor. Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, Photokopien, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme u. ä. von der Zeitschrift, von einzelnen Beiträgen, oder von Teilen daraus anzufertigen. Die Kosten für nachträgliche Autorenkorrekturen erreichen häufig ein für den Verlag untragbares Maß. Autorenkorrekturen-Kosten können daher nur bis zu einem Betrag von 10% der gesamten Satzkosten vom Verlag getragen werden. Darüber hinaus entstehende Autorenkorrekturen werden dem Autor in Rechnung gestellt.

Geschäftliche Bedingungen:

Die Kolloid-Zeitschrift erscheint monatlich in 1 Heft zu 96 Druckseiten, 2 Hefte bilden einen Band. Preis des Bandes DM 24,—. Jährlich erscheinen 6 Bände. Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung. Die Zeitschrift wird automatisch zur Fortsetzung weiter geliefert, sofern nicht vier Wochen vor Schluß des Berechnungszeitraumes eine Abbestellung vorliegt. Die Zeitschrift ist durch alle Buchhandlungen des In- und Auslandes sowie durch den Verlag zu beziehen. — Alle geschäftlichen Mitteilungen werden an den **Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35,** Telefon 2966, erbeten. Schriftverkehr betr. Anzeigen ist direkt mit der **Anzeigenverwaltung Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West,** Georg-Speyer-Straße 76, Fernruf 775036 (Postscheckkonto Frankfurt a. M. 19383) zu führen.

Zahlungen für den Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, können auf nachstehende Konten geleistet werden:
Postscheckkonto Frankfurt/M. Nr. 95697, Deutsche Bank Darmstadt Nr. 46626

Abkürzung des Titels dieser Zeitschrift für Literaturnachweise: Kolloid-Z.

Printed in Germany